ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

47. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 226 Textfiguren und 1 Tafel

(Abgeschlossen Februar — März 1928)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 7. Februar 1928.

Seite

A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. I. Teil: Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1927) 1

William V. Houston, Die Elektronenemission kalter Metalle. (Eingegangen am 17. Dezember 1927) 33

Carl Eckart, Über die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, insbesondere über den Volta-Effekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Dezember 1927) 38

A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. II. Teil: Thermo-elektrische, galvano-magnetische und thermo-magnetische Vorgänge. (Eingegangen am 31. Dezember 1927) . . 43

H. Bartels, Über eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen. I. Prinzip und Begründung der Methode. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1927) 61

H. Bartels und **W. Gliwitzky,** Eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen. II. Messungen an Argon. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1927) 68

E. Rupp, Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1927) 72

M. A. Catalán, Die Struktur des Kobaltspektrums. II. (Eingegangen am 3. Dezember 1927) 89

E. Brüche, Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Dezember 1927) 114

L. Mandelstam und **M. Leontowitsch,** Zur Theorie der Schrödingerschen Gleichung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1927) . . 131

Carl Leiss, Neues Spektrometer bzw. Monochromator mit Linsen oder Spiegeln, zum Gebrauch mit einem Prisma und mit zwei Prismen aus Glas, Quarz, Steinsalz usw. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1927) 137

Carl Leiss, Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator mit zwei Prismen und konstanter Ablenkung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1927) 143

Wilhelm Hirschel, Der Fulgurator als Zerstäuber von Salzlösungen für Flammenspektren und über die Photographie seines Funkenspektrums. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1928) 147

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Februar 1928.

Seite

P. Jordan und **W. Pauli jr.**, Zur Quantenelektrodynamik ladungsfreier Felder. (Eingegangen am 7. Dezember 1927) 151

E. Back und **S. Goudsmit**, Kernmoment und Zeemaneffekt von Wismut. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1927) 174

O. Oldenberg, Über Fluoreszenz von Quecksilber-Edelgas-Banden. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1927) 184

J. v. Neumann und **E. Wigner**, Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. (Eingegangen am 28. Dezember 1927) 203

J. H. Abbink und **H. B. Dorgelo**, Das Krypton- und Xenonspektrum im äußersten Ultraviolett. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1928) 221

W. S. Kasansky und **S. N. Rschevkin**, Untersuchung der Klangfarbe der menschlichen Stimme und der musikalischen Streichinstrumente. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1927) 233

E. Goldstein, Über Ammoniak-Synthese und über Argon als Katalysator. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1927) 274

Gerold v. Gleich, Zur Definition des Zeitbegriffes. (Eingegangen am 22. Dezember 1927) 280

M. Leontowitsch, Bemerkung über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Quecksilberoberfläche. (Eingegangen am 26. November 1927) 299

H. Mark und **K. Weissenberg**, Pyro- und Piezoelektrizität beim Pentraerythrit. (Eingegangen am 21. Dezember 1927) 301

St. Rybár, Erwiderung auf die Bemerkung von J. Koenigsberger über Aufhängedrähte. (Eingegangen am 27. Dezember 1927) 302

J. Koenigsberger, Zu der Polemik von Herrn St. Rybár. (Eingegangen am 10. Januar 1928) 304

St. Rybár, Zu der Antwort von Herrn J. Koenigsberger 304

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 24. Februar 1928.

E. Warburg und **W. Rump**, Über die Photolyse von Jodwasserstofflösungen in Hexan und in Wasser. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1928) 305

Richard Wachsmuth und **Hermann Auer**, Mechanische Schwingungen piezoelektrisch angeregter Quarze. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1928) 323

Peter Pringsheim und **A. Terenin**, Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1928) . . 330

H. Greinacher, Die Leuchtanregung der Gase durch α-Strahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1928) 344

G. Szivessy und **Cl. Münster**, Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1928) 357

Seite

W. Lochte-Holtgreven, Über das Intensitätsverhältnis der *D*-Linien. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1927) 362

H. Beutler und **M. Polanyi,** Über hochverdünnte Flammen. I. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1927) 379

Guido Beck, Über die Systematik der Isotopen. Mit 1 Tafel. (Eingegangen am 23. Dezember 1927) 407

Otto Klemperer, Über den Brechungsquotienten der De Brogliewellen des Elektrons. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928) . . 417

Ina Wennerlöf, Präzisionsmessungen in der *L*-Reihe des neuen Elements 75 Rhenium. (Eingegangen am 15. Januar 1928) 422

H. Kienle und **A. Juška,** Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1928) 426

Magdalene Forró, Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1928) 430

V. Fock, Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfeld. (Eingegangen am 12. Januar 1928) 446

Werner Kolhörster, Registrierapparate für Fadenelektrometer. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1928) 449

Karl Becker, Innere Spannungen im Röntgenbild. [Mitteilung der Studiengesellschaft für elektr. Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern), Berlin O 17, Ehrenbergstr. 11—14.] Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Januar 1928) 454

Berichtigung 456

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 6. März 1928.

H. A. Stuart, Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für Kohlensäure und Luft. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928) . . 457

J. A. Prins, Über die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928) 479

G. Hettner, Über ein hochempfindliches Meßinstrument für Wärmestrahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1928) 499

J. Franck, Beitrag zum Problem der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen. (Eingegangen am 30. November 1927) 509

L. Rosenfeld und **E. E. Witmer,** Über die Hohlraumstrahlung und die Lichtquantenhypothese. (Eingegangen am 4. Februar 1928) 517

Günther Mönch, Messungen von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Vakuum. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928) . . . 522

Ferencz Jüttner, Die relativistische Quantentheorie des idealen Gases. (Eingegangen am 28. Januar 1928) 542

Felix Joachim v. Wiśniewski, Das Modell der dreiatomigen Molekel von H_2O und CO_2. (Eingegangen am 7. Januar 1928) 567

W. Kondoguri, Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1928) 589

V. Ambarzumian und **N. Kosirev,** Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts. (Eingegangen am 12. Januar 1928) 602

Seite

A. Kneschke, Über den Einfluß magnetischer Wechselfelder auf die Bewegung elektrischer Schwebeteilchen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1928) 608

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 16. März 1928.

W. C. van Geel, Der Zeeman-Effekt einer Interkombinationslinie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928) 615

W. R. van Wijk, Intensitäten im Funkenspektrum des Sauerstoffs. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) (Eingegangen am 25. Januar 1928) 622

L. S. Ornstein, F. Zernike und **J. L. Snoek jr.,** Die Dublettkomponenten von H_α in Absorption. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928) 627

P. Jordan und **E. Wigner,** Über das Paulische Äquivalenzverbot. (Eingegangen am 26. Januar 1928) 631

Hans Klumb, Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928) 652

A. D. Goldhammer, Über die Elektrizitätsleitung im Quarz. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1928) 671

Kôtarô Honda, Über den Ursprung des auf der Atomstruktur beruhenden Magnetismus. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1928) 691

R. de L. Kronig, Zur Theorie des Kerr- und Faradayeffekts in Gasen. II. Quadratische Effekte. (Eingegangen am 1. Februar 1928) 702

H. Ebert, Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1928) 712

Valerian Schmaeling, Berechnung der Energie und Parameter eines Ionengitters vom Korundtyp. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Januar 1928) 723

A. Trapesnikow, Zur Frage nach der Dehydratation des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1928) 732

E. A. Milne, Bemerkungen über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld. (Eingegangen am 31. Januar 1928) 745

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 30. März 1928.

Carl Müller, Über die Realisierung einer rationellen Lichteinheit mit Hilfe absoluter Messung der Gesamtstrahlung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1928) 751

Otto Laporte, Zur Interpretation des Paramagnetismus der Eisengruppe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1928) 761

Seite

A. Kussmann und **B. Scharnow,** Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1928) 770

J. Frenkel, Zur Wellenmechanik des rotierenden Elektrons. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 3. Februar 1928) 786

B. Trumpy, Die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1928) 804

M. Polanyi und **G. Schay,** Eine Chemilumineszenz zwischen Alkalimetalldämpfen und Zinnhalogeniden. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928) 811

J. Frenkel, Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit. (Eingegangen am 7. Februar 1928) 819

W. Heitler, Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Januar 1928) 835

A. E. Malinowski, Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen. (Zweite, ausführlichere Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1928) 859

S. Erk, Unsere Kenntnis der Zähigkeit von Quecksilber. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1928) 886

P. Selényi, Über die Verwendung der negativen Ladung der Kathodenstrahlen als Schreibmittel im Kathodenoszillographen. Aus dem Forschungslaboratorium „Tungsram" der Vereinigten Glühlampen und Elektrizitäts A. G., Ujpest bei Budapest. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Februar 1928) 895

G. I. Pokrowski, Über das Reflexionsvermögen von komplexen Systemen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1928) 898

G. Horowitz und **B. Pines,** Beitrag zur Griffithschen Bruchtheorie. (Eingegangen am 9. Februar 1928) 904

Autorenregister 912

Titel und Inhalt zum 47. Bande.

Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik.

I. Teil: Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge.

Von **A. Sommerfeld** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

In § 1 werden die Grundlagen der neuen Statistik, der Bose-Einsteinschen sowie der Fermi-Diracschen entwickelt, im Anschluß an Pauli, aber in etwas vereinfachter und erweiterter Form. § 2 bringt die erforderlichen mathematischen Hilfsmittel. Der fundamentale Unterschied der neuen Statistik gegenüber der klassischen kommt hier bereits zur Geltung: die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen wird in erster Näherung unabhängig von der Temperatur, die zugehörige de Broglie sche Wellenlänge hängt wesentlich nur von der Dichte der Elektronen ab. In § 3 wird der Begriff der freien Weglänge der Elektronen ganz im Sinne der klassischen Theorie und im engsten Anschluß an H. A. Lorentz eingeführt. Überhaupt ist es für alles Folgende charakteristisch, daß keine neuen physikalischen Hypothesen über das Verhalten der Metallatome und ihre Wechselwirkung mit den Elektronen gebildet, sondern daß die Hypothesen der alten Elektronentheorie lediglich mit den Formeln der neuen Statistik durchgerechnet werden. § 4 behandelt die Leitungsprobleme, § 5 die Phänomene an der Oberfläche der Leiter, insbesondere den Richardsoneffekt, während der Voltaeffekt hier zunächst zurückgestellt wird. § 6 und 7 formulieren die verschiedenen thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte; diese beiden letzten Paragraphen werden zusammen mit kritischen Schlußbemerkungen den zweiten Teil der vorliegenden Abhandlung bilden.

W. Pauli* hat gezeigt, daß das Elektronengas der Drudeschen Theorie der Metalle im Sinne der Fermischen Statistik** hochgradig entartet ist, und konnte von da aus den bisher rätselhaften temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Alkalien quantitativ erklären. Es entsteht die Frage, ob sich nicht auch die wohlbekannten Schwierigkeiten aus der älteren Theorie der metallischen Leitung mit der neuen Statistik beheben lassen. Ich habe dies in einer Vorlesung des vergangenen Semesters versucht und bin dabei zu bemerkenswerten Resultaten gelangt, die im folgenden dargestellt werden sollen***.

§ 1. Grundlagen der neuen Statistik. Der Unterschied zwischen klassischer und neuer (quanten- oder wellenmechanischer) Statistik

---

* W. Pauli jr., Über Gasentartung und Paramagnetismus. ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

** E. Fermi, Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; vgl. auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **112**, 661, 1926, speziell § 4, wo der Zusammenhang mit dem Symmetriecharakter der Eigenfunktionen des Hohlraumes gegeben wird.

*** Vgl. auch den vorläufigen Bericht Naturwissenschaften **15**, 825, 1927.

besteht bekanntlich in einer verschiedenen Annahme über die gleichwahrscheinlichen Fälle: In der klassischen Statistik sind die verschiedenen Zustände a priori gleichwahrscheinlich; es wird ausgelost, in welchen Zustand jede Molekel gesetzt wird. In der neuen Statistik sind die Besetzungszahlen der Zustände mit Molekeln a priori gleichwahrscheinlich und Gegenstand des Losens. Die klassische Statistik ergibt sich (vgl. unten) als Grenzfall der neuen Statistik für hinreichend hohe Temperaturen, so daß sie hier nicht besonders besprochen zu werden braucht.

Es handle sich um ein ideales einatomiges Gas von gegebenem Volumen V, gegebener Teilchenzahl N und gegebener Gesamtenergie E. Der Bewegungszustand jedes Teilchens sei quantenmäßig definiert: wir sprechen von dem k-ten Quantenzustand, seiner Besetzungszahl n_k und der zugehörigen Energie ε_k. Sie müssen die Bedingungen erfüllen

$$N = \sum n_k, \qquad E = \sum n_k \varepsilon_k. \tag{1}$$

Wir schreiben die verschiedenen Wertsysteme n_k („Ziffernbilder") hin, welche diesen Bedingungen genügen:

$$\begin{array}{llll} n_0^1 & n_1^1 \ldots & n_k^1 \ldots \\ n_0^2 & n_1^2 \ldots & n_k^2 \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ n_0^i & n_1^i \ldots & n_k^i \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{array}$$

Ihre Anzahl sei W, so daß der die verschiedenen Ziffernbilder unterscheidende obere Index i von 1 bis W läuft. W heißt die „Wahrscheinlichkeitszahl" des durch die Größen N, E, V bestimmten Zustandes unseres Gases. Die Entropie wird definiert durch

$$S = k \log W \quad \text{oder} \quad e^{S/k} = W. \tag{2}$$

Wegen (1) können wir dafür schreiben:

$$e^{\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E} = W e^{-\alpha \sum_k n_k^i - \beta \sum_k n_k^i \varepsilon_k}, \tag{3}$$

α und β sind zunächst beliebige Zahlen. Auch i bedeutet zunächst einen beliebigen unter unseren Indexwerten zwischen 1 und W. Da aber jedes i denselben Wert für die Exponentialfunktion rechts liefert wie jedes andere und da es W solcher Werte i gibt, so können wir, statt mit einem bestimmten einfacher und symmetrischer mit der Summe aller i rechnen und erhalten statt (3):

$$e^{\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E} = \sum_1^W e^{-\sum n_k^i (\alpha + \beta \varepsilon_k)}. \tag{4}$$

Nun bestimmen wir die α und β so, daß wir von den Bedingungen (1) frei werden (Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren, Übergang von der mikrokanonischen zur kanonischen Verteilung*). Dazu haben wir zu machen:

$$\delta\left(\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E\right) = 0. \tag{5}$$

Die durch δ angedeutete Variation ist auszuführen bei festem V; je nachdem wir überdies entweder E oder N festhalten, schließen wir

$$\alpha = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}, \quad \beta = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}. \tag{6}$$

Zur Berechnung dieser Differentialquotienten stützten wir uns auf die folgende thermodynamische Gleichung, die als Definition von T und p angesehen werden kann:

$$T ds = du + p dv. \tag{7}$$

Die Wahl der kleinen Buchstaben weist darauf hin, daß Gleichung (7) sich auf die Masseneinheit bezieht, als welche wir z. B. die Masse der einzelnen Korpuskel wählen können. Es ist dann

und daher $$S = Ns, \quad E = Nu, \quad V = Nv,$$

$$N ds = dS - s dN, \quad N du = dE - u dN, \quad N dv = dV - v dN.$$

Multiplizieren wir (7) mit N und benutzen die vorstehenden Beziehungen, so entsteht aus (7):

$$T dS = dE + p dV - (u - Ts + pv) dN. \tag{8}$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{u - Ts + pv}{T} = -\frac{\xi}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \tag{9}$$

---

* Dieser Übergang besteht bekanntlich darin, daß man die Größen N und E, statt ihnen die ursprünglich vorgegebenen Zahlenwerte, sagen wir N_0, E_0 zu geben, als unabhängige Variable ansieht und die linke Seite von (4), die wir X nennen wollen, als Funktion dieser Variabeln betrachtet, wobei man die ε_k festhält und den α, β die durch (5, 6) bestimmten Werte läßt. Diese Funktion hat dann an der Stelle N_0, E_0 ein äußerst steiles Maximum X_0 (um so steiler, je größer N_0 und E_0 sind). Man verfälscht nun die Berechnung von X_0 nur wenig, wenn man statt X_0 die Summe der X an allen denjenigen Stellen N, E bildet, die im Sinne der Gleichung (1) zu ganzzahligen n_k gehören. Das heißt aber, daß man bei der Summation in (4) außer den vorgegebenen alle a priori möglichen Zifferbilder n_k berücksichtigt, daß man a'so die rechte Seite von (4) durch die von (11) ersetzt.

Bei Gibbs (Statistische Mechanik, Kap. 10) wird der umgekehrte Übergang von der kanonischen zur mikrokanonischen Verteilung gemacht. Man kann bemerken, daß unter den Bedingungen der Quantentheorie (ganzzahlige n_k, Summen statt Integrale) der Übergang begrifflich, wenn auch nicht rechnerisch, erleichtert wird.

ζ ist in Gibbscher Bezeichnung das thermodynamische Potential (auch „freie Energie bei konstantem Druck" genannt), berechnet für die Masseneinheit (in unserem Falle eine Korpuskel). Natürlich können wir auch schreiben: $\alpha = -Z/RT$, wo R die universelle Gaskonstante und Z das thermodynamische Potential für ein Mol des Gases bedeutet.

Aus (9) und (6) folgt nun:

$$\alpha = -\frac{\zeta}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{10}$$

Da wir nunmehr den Bedingungen (1) durch Wahl von α und β Rechnung getragen haben, können wir die Summation nach i in (4) ersetzen durch eine Summation über alle a priori möglichen Werte von n_k, was wir durch den Suffix n an dem Summenzeichen unter Fortlassung des nunmehr überflüssigen oberen Index i andeuten. Aus (4) ergibt sich so:

$$e^{\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E} = \sum_n e^{-\sum_k (\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k}$$

$$= \sum_n \prod_k e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k} = \prod_k \sum_n e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k}. \tag{11}$$

Der Exponent links ist wegen (10):

$$\frac{ST + \zeta N - E}{kT} = \frac{pV}{kT}, \tag{11a}$$

da ja definitionsgemäß $\zeta N = E - TS + pV$. Mithin ergibt sich die Zustandsgleichung des Gases einfach durch Logarithmieren von (11) in der Form:

$$\frac{pV}{kT} = \sum_k \log \sigma_k, \tag{12}$$

mit der Abkürzung

$$\sigma_k = \sum_n e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k}. \tag{13}$$

Nehmen wir insbesondere an, daß die Teilchenzahl N gerade einem Mol des Gases entspricht, so können wir statt (12) auch schreiben:

$$\frac{pV}{RT} = \frac{1}{N} \sum_k \log \sigma_k. \tag{12a}$$

Sofern die rechte Seite gleich 1 wird, haben wir die ideale Gasgleichung; wenn sie merklich von 1 abweicht, liegt Entartung vor. Das „Entartungskriterium" werden wir also an (12a) prüfen können.

Zuvor wollen wir Darstellungen für N und E auf gleicher Grundlage entwickeln. Gleichung (4) ist eine Identität in α und β; wir

können sie nach α und β logarithmisch differentiieren. Denken wir uns in das Resultat die Werte (10) eingetragen und nehmen wir dieselben Umformungen vor, die von (4) zu (11) führten, so erhalten wir mit der Abkürzung (13):

$$\left.\begin{aligned} N &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sigma_k, \\ E &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial \beta} \log \sigma_k. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Somit kommt alles darauf an, die Größe σ_k zu berechnen. Hier teilen sich die Wege:

In der Bose-Einsteinschen Statistik werden alle Werte $n_k = 0, 1, 2 \ldots$ a priori als zulässig angesehen. In der Fermi-Diracschen Statistik dagegen wird das Paulische Prinzip zugrunde gelegt, wonach jeder vollkommen definierte Quantenzustand höchstens einmal vorkommen darf; infolgedessen werden hier nur die Werte $n_k = 0$ oder 1 zugelassen. Die Bose-Einsteinsche Statistik ist ursprünglich für das Lichtquantengas entwickelt und auf dieses sicher anwendbar, da sie das Plancksche Strahlungsgesetz liefert. Das Paulische Prinzip gilt sicher für die Elektronen des einzelnen Atoms; der Umstand, daß die Systematik der Atomspektren sich in den Bandenspektren der Molekeln wiederfindet (Mecke, Mulliken), weist sodann darauf hin, daß das Paulische Prinzip auch für die Gesamtheit der in einem Molekül vereinigten Elektronen gilt. Die in der Einleitung genannte magnetische Untersuchung Paulis läßt es als sicher erscheinen, daß dasselbe Prinzip auch das Elektronengas in den Metallen beherrscht, daß hier also die Fermische, nicht die Bosesche Statistik am Platze ist. Dasselbe wird von einem etwaigen „Protonengas" gelten. Ob die von Fermi vorgeschlagene Ausdehnung seiner Statistik auf das gewöhnliche, elektrisch neutrale Gas legitim ist, scheint zweifelhaft.

Die Berechnung der Größe (13) liefert nun unmittelbar

$$\sigma_k = \left\{\begin{array}{ll} \dfrac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} & \text{Bose-Einstein,} \\ 1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)} & \text{Fermi-Dirac,} \end{array}\right\} \tag{15}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sigma_k = \left\{\begin{array}{l} \dfrac{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} \\ \dfrac{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}}{1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} \end{array}\right\} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \mp 1} \tag{15a}$$

und entsprechend

$$-\frac{\partial}{\partial \beta}\log \sigma_k = \frac{\varepsilon_k}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_k} \mp 1}. \tag{15b}$$

Somit folgt aus (12a) und (14):

$$\left.\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= \mp \sum_k \log\left[1 \mp e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_k)}\right], \\ N &= \sum_k \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_k} \mp 1}, \\ E &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_k} \mp 1}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Schließlich haben wir die Summation über k auszuführen. Dies geschieht in üblicher Weise durch Übergang zur Integration. Die Energieniveaus ε_k behandeln wir als dicht benachbart und benutzen an ihrer Stelle die kontinuierliche Variable

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2). \tag{17}$$

Im Hinblick auf die Kreiselnatur des Elektrons wollen wir jedem durch k gekennzeichneten Quantenzustand das Quantengewicht G beilegen* und wollen G als von k unabhängig behandeln: beim Elektron ist (vgl. Pauli l. c) $G = 2$. Gleichviel, ob wir von der wellenmechanischen Definition der Quantenzustände oder von der Einteilung des Phasenraumes in Zellen der Größen h^3 ausgehen, erhalten wir für die Anzahl der Quantenzustände, die auf den Spielraum

$$m\,d\xi, \quad m\,d\eta, \quad m\,d\zeta$$

des Impulses entfallen,

$$d\omega = VG\left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi\, d\eta\, d\zeta; \tag{17a}$$

wenn wir alle Zustände von gleichem v bzw. ε zusammenfassen, ergibt sich daraus

$$d\Omega = 4\pi VG\left(\frac{m}{h}\right)^3 v^2\, dv = 2\pi VG\,\frac{(2m)^{3/2}}{h^3}\,\varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \tag{17b}$$

---

* Auf die Einfügung des Faktors G hat mich freundlicher Weise Herr L. Landau hingewiesen; der Faktor fällt zwar im klassischen Falle vollständig, im entarteten meistenteils aus den Endformeln heraus, muß aber konsequenterweise mitgeführt werden.

Mit (17b) und der neuen Integrationsvariabeln $u = \beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{kT}$ folgt aus (16)

$$\left.\begin{aligned} N &= 2\pi VG\,\frac{(2m)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}\mp 1} = 2\pi VG\,\frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{u^{1/2}\,du}{e^{\alpha}.e^{u}\mp 1},\\ E &= 2\pi VG\,\frac{(2m)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}\mp 1} = 2\pi VGkT\,\frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{u^{3/2}\,du}{e^{\alpha}.e^{u}\mp 1}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Gleichzeitig ergibt sich aus (16) die Zustandsgleichung zunächst in der Form:

$$\frac{pV}{kT} = \mp 2\pi VG\,\frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \log\,(1\mp e^{-\alpha}.e^{-u})\,u^{1/2}\,du.$$

Durch partielle Integration entsteht daraus

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3}\,2\pi VG\,\frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{u^{3/2}\,du}{e^{\alpha}.e^{u}\mp 1}. \quad (18a)$$

Dies ist wegen (18) gleichbedeutend mit der bekannten Beziehung:

$$pV = \frac{2}{3}E. \quad (18b)$$

(18) und (18a, b) sind die zuerst von Einstein bzw. Fermi gewonnenen Grundformeln der neuen Statistik.

Für das Folgende brauchen wir außer der Gesamtzahl N der Teilchen ihre Volumendichte $n = \frac{N}{V}$ und die auf einen Geschwindigkeitsbereich $d\xi\,d\eta\,d\zeta$ entfallende Teilchenzahl dn in der Volumeneinheit. Für letztere erhalten wir, indem wir die Darstellung (16) für N nicht über alle Quantenzustände, sondern nur über den Bereich (17a) summieren und durch V dividieren

$$dn = G\left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{d\xi\,d\eta\,d\zeta}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}\mp 1} = G\left(\frac{m}{h}\right)^3 f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \quad (19)$$

Die hier eingeführte „Verteilungsfunktion“ f hat die Bedeutung

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A}e^{\frac{\varepsilon}{kT}}\mp 1}, \qquad A = e^{-\alpha}. \quad (20)$$

A ist eingeführt, um den Vergleich mit der klassischen Statistik zu erleichtern. Für $A \ll 1$ folgt nämlich aus (20), wenn man mit A heraufmultipliziert und höhere Potenzen von A vernachlässigt,

$$f = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{20a}$$

Dies ist die Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilung für das einatomige Gas. Bereits hieraus erkennt man, wie im nächsten Paragraphen näher zu begründen sein wird, daß das „Entartungskriterium" mit der Größe von A zusammenhängt: kleine Werte von A bedeuten klassisches Verhalten, also keine Entartung, große Werte von A völlige Entartung. Die Grenze zwischen Entartung und Nichtentartung wird etwa durch den Wert $A = 1$ bestimmt.

§ 2. Berechnung der charakteristischen Integrale, Entartungskriterium und Geschwindigkeitsverteilung. Die in (18) vorkommenden Integrale verallgemeinernd*, setzen wir

$$U_\varrho = \frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^\infty \frac{u^\varrho \, du}{\frac{1}{A} e^u + 1}. \tag{21}$$

Die von Fermi eingeführten Bezeichnungen F und G entsprechen dem Falle $\varrho = {}^1/_2$ und $\varrho = {}^3/_2$:

$$F = U_{1/2}, \qquad G = U_{3/2}.$$

Für kleine Werte von A läßt sich der Nenner von (21) leicht in eine konvergente Potenzreihe nach A entwickeln. Man erhält dadurch die folgende, für alle Werte $A < 1$ konvergente Darstellung:

$$U_\varrho = \frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^\infty u^\varrho \, du \sum_1^\infty (-1)^{k-1} A^k e^{-ku}$$

$$= A - \frac{A^2}{2^{\varrho+1}} + \frac{A^3}{3^{\varrho+1}} - \frac{A^4}{4^{\varrho+1}} + \cdots \tag{22}$$

Wichtiger ist für uns der Fall großer Werte von A. Eine einfache Betrachtung liefert ohne weiteres den asymptotischen Wert von (21) für

* Wir beschränken uns dabei auf die Fermische Statistik, da in der Bose-Einsteinschen Statistik, wo das Vorzeichen von 1 in (21) umzukehren wäre, der Nenner für $u = \log A$ verschwinden, also das Integral für $A > 1$ seinen Sinn verlieren würde.

$A \gg 1$. In Fig. 1 ist der Integrand, den wir nach der Ordinatenachse (w-Achse) auftragen wollen, durch die punktierte Linie dargestellt. Solange

$$\frac{1}{A} e^u \ll 1, \quad \text{also} \quad u \ll \log A$$

ist, ist merklich $w = u^\varrho$, vgl. die ausgezogene Linie. Für $u = u_0 = \log A$ ist dagegen ersichtlich

$$w = \frac{1}{2} u^\varrho = \frac{1}{2} u_0^\varrho.$$

Indem wir annehmen, daß sich asymptotisch die in der Figur schraffierten Flächen I und II kompensieren, finden wir als erste Näherung

$$U_\infty = \frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^{u_0} u^\varrho \, du = \frac{u_0^{\varrho+1}}{(\varrho+1)\Gamma(\varrho+1)} = \frac{(\log A)^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho+2)}. \tag{23}$$

Wir können dies Resultat verallgemeinern. Wir betrachten nämlich statt (21)

$$V = \int_0^\infty \frac{du}{\frac{1}{A} e^u + 1} \frac{d\varphi(u)}{du}, \tag{21a}$$

wo $\varphi(u)$ eine beliebige, aber hinreichend reguläre und für $u = 0$ verschwindende Funktion bedeutet, und erhalten nach derselben Methode wie vorher als asymptotischen Wert für $A = \infty$

$$V = \varphi(u_0). \tag{23a}$$

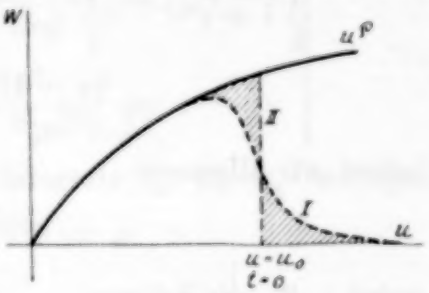


Fig. 1.

Daß die Kompensation der Flächenräume in Fig. 1 wirklich stattfindet, zeigen wir sogleich in dieser allgemeineren Form, die wir ohnehin später bei dem Problem des Halleffektes (§ 7), benötigen werden. Bezeichnen wir nämlich den Überschuß von (21a) über (23a) mit ΔV, so ist

$$\left.\begin{aligned} \Delta V &= \mathrm{I} + \mathrm{II}, \quad \mathrm{I} = \int_{u_0}^\infty \frac{du}{\frac{1}{A} e^u + 1} \frac{d\varphi(u)}{du}, \\ \mathrm{II} &= \int_0^{u_0} \left(\frac{1}{\frac{1}{A} e^u + 1} - 1 \right) \frac{d\varphi(u)}{du} du = -\int_0^{u_0} \frac{du}{1 + A e^{-u}} \frac{d\varphi(u)}{du}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Wir führen eine neue Integrationsvariable t ein, die ihren Ursprung an der kritischen Stelle $u = u_0$ hat, indem wir setzen:

$$\text{in I)}\ u = u_0(1+t), \qquad \text{in II)}\ u = u_0(1-t).$$

Dann wird:

$$\mathrm{I} = u_0 \int_0^\infty \frac{\varphi'[u_0(1+t)]}{1+e^{u_0 t}}\,dt, \qquad \mathrm{II} = -u_0 \int_0^1 \frac{\varphi'[u_0(1-t)]}{1+e^{u_0 t}}\,dt. \tag{25}$$

Hier können wir in II die obere Grenze durch ∞ ersetzen, wobei wir nur einen Fehler von der Ordnung e^{-u_0} begehen, der außerhalb der Genauigkeit unserer asymptotischen Darstellung liegt. Wir schließen also aus (24) und (25)

$$\Delta V = u_0 \int_0^\infty \frac{\varphi'[u_0(1+t)] - \varphi'[u_0(1-t)]}{1+e^{u_0 t}}\,dt,$$

$$= 2 \sum_{2,4,6,\ldots}^{(\nu)} \frac{u_0^\nu \varphi^{(\nu)}(u_0)}{(\nu-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{\nu-1}\,dt}{1+e^{u_0 t}}.$$

Es ist aber, ähnlich wie in (22):

$$\int_0^\infty \frac{t^{\nu-1}\,dt}{1+e^{u_0 t}} = \int_0^\infty t^{\nu-1}\,dt\,(e^{-u_0 t} - e^{-2u_0 t} + e^{3u_0 t} - \cdots)$$

$$= \frac{(\nu-1)!}{u_0^\nu}\left(1 - \frac{1}{2^\nu} + \frac{1}{3^\nu} - \cdots\right).$$

Setzen wir allgemein

$$c_\nu = 1 - \frac{1}{2^\nu} + \frac{1}{3^\nu} - \frac{1}{4^\nu} + \cdots, \tag{26}$$

wobei z. B., wie bekannt,

$$c_2 = 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{12}, \tag{26a}$$

so können wir schreiben:

$$\Delta V = 2 \sum_{2,4,6,\ldots} c_\nu \varphi^{(\nu)}(u_0) = 2\left(c_2 \varphi''(u_0) + c_4 \varphi^{IV}(u_0) + \cdots\right) \tag{27}$$

und vermöge der Definition von ΔV:

$$V = V_\infty + \Delta V = \varphi(u_0) + 2\left(c_2 \varphi''(u_0) + c_4 \varphi^{IV}(u_0) + \cdots\right). \tag{27a}$$

Der allgemeine Grund dafür, daß in dieser Darstellung nur das Argument u_0 vorkommt, wird klar, wenn wir (21a) durch partielle Integration umformen: da $f \sim 1$ für $u < u_0$ und ~ 0 für $u > u_0$ ist,

so wird df/du nur für die Umgebung der „Grenzgeschwindigkeit“ $u = u_0$ von Null verschieden und trägt daher nur diese Stelle merklich zum Werte des Integrals (21a) bei.

Auf den besonderen Fall

$$\varphi'(u) = \frac{u^\varrho}{\Gamma(\varrho+1)}, \quad \varphi(u) = \frac{u^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho+2)}$$

angewandt, ergibt sich* aus (27a)

$$U_\varrho = \frac{u_0^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho+2)}\left(1 + 2\left\{\binom{\varrho+1}{2}\frac{2!\,c_2}{u_0^2} + \binom{\varrho+1}{4}\frac{4!\,c_4}{u_0^4} + \cdots\right\}\right). \tag{28}$$

Der Vergleich mit (23) zeigt, daß in der Tat ΔU mit u_0 von geringerer Ordnung unendlich wird als U_∞, daß also U_∞ den asymptotischen Grenzwert von U_ϱ darstellt. Dasselbe gilt bei gehöriger Einschränkung von $\varphi(u)$ von der Gleichung (27a) im Vergleich mit dem asymptotischen Grenzwert (23a).

Gleichung (28) verallgemeinert die schon von Fermi abgeleitete asymptotische Darstellung seiner Integrale F und G, die, wie erwähnt, unserem $U_{1/2}$ und $U_{3/2}$ entsprechen. Indem wir die Reihe ebenso wie Fermi mit dem zweiten Gliede abbrechen und für u_0 wieder den Wert $\log A$ eintragen, erhalten wir mit Rücksicht auf (26a):

$$\left.\begin{aligned} U_{1/2} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\log A)^{3/2}\left(1 + \frac{\pi^2}{8}\frac{1}{(\log A)^2} + \cdots\right), \\ U_{3/2} &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\log A)^{5/2}\left(1 + \frac{5\pi^2}{8}\frac{1}{(\log A)^2} + \cdots\right). \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Wir werden im folgenden auch die Integrale U_0, U_1, U_2 benötigen, welche in gleicher Näherung nach (28) sind:

$$\left.\begin{aligned} U_0 &= \log A, \\ U_1 &= \frac{(\log A)^2}{2!}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{1}{(\log A)^2}\right), \\ U_2 &= \frac{(\log A)^3}{3!}\left(1 + \pi^2\frac{1}{(\log A)^2} + \cdots\right). \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

U_0 bricht beim ersten Gliede ab, U_1 beim zweiten, U_2 beim dritten usw., wie aus (28) zu ersehen ist.

Alle diese Reihen sind, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, nur exakt bis auf Größen der Ordnung $e^{-u_0} = \frac{1}{A}$. Wir bestätigen dies

* Eine völlig strenge Ableitung der Gleichung (28) verdanke ich meinem Kollegen O. Perron.

z. B. an dem Werte von U_0, der sich leicht direkt berechnen läßt. Setzen wir nämlich $e^u = x$, so wird

$$\left.\begin{aligned} U_0 &= \int_1^\infty \frac{dx}{x}\frac{A}{x+A} = \int_1^\infty dx\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+A}\right) = \log(A+1), \\ &= \log A + \frac{1}{A} - \frac{1}{2A^2} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (30\,a)$$

Der Unterschied zwischen diesem und dem in (30) angegebenen Werte ist in der Tat asymptotisch verschwindend, gemessen an der Größe $u_0 = \log A$.

Ferner werden wir die allgemeinen Integrale brauchen:

$$\left.\begin{aligned} &V_0 = \int_0^\infty \frac{dL_1}{du} f\,du, \quad V_1 = \frac{1}{2!}\int_0^\infty \frac{dL_2}{du} f\,du, \quad V_2 = \frac{1}{3!}\int_0^\infty \frac{dL_3}{du} f\,du, \\ &L_1 = u\,L(u), \qquad L_2 = u^2 L(u), \qquad L_3 = u^3 L(u). \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Die hier eingehende Funktion $L(u)$ ist als empirisch gegeben zu denken; setzt man sie insbesondere konstant $= l$, so gehen bzw. über

$$(V_0, V_1, V_2) \quad \text{in} \quad l(U_0, U_1, U_2). \qquad (31\,a)$$

Die Berechnung der Integrale (31) folgt aus (27 a), wobei wir statt $\log A$ wieder u_0 setzen:

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= L_1(u_0) + \frac{\pi^2}{6}\frac{d^2 L_1}{du^2} = u_0 L(u_0) + \frac{\pi^2}{6}\left(2\frac{dL}{du} + u\frac{d^2 L}{du^2}\right)_{u=u_0}, \\ V_1 &= L_2(u_0) + \frac{\pi^2}{6}\frac{d^2 L_2}{du^2} \\ &= \frac{u_0^2}{2} L(u_0) + \frac{\pi^2}{12}\left(2L + 4u\frac{dL}{du} + u^2\frac{d^2 L}{du^2}\right)_{u=u_0}, \\ V_2 &= L_3(u_0) + \frac{\pi^2}{6}\frac{d^2 L_3}{du^2} \\ &= \frac{u_0^3}{3!} L(u_0) + \frac{\pi^2}{36}\left(6uL + 6u^2\frac{dL}{du} + u^3\frac{d^2 L}{du^2}\right)_{u=u_0}. \end{aligned}\right\} \quad (31\,b)$$

Wir bilden noch die folgenden Verhältnisse, indem wir jeweils die zweiten Glieder als Korrektionsgrößen behandeln:

$$\left.\begin{aligned} \frac{V_1}{V_0} &= \frac{u_0}{2}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{1}{u_0^2}\left(1 + u_0\frac{d\log L}{du}\right)\right), \\ \frac{V_2}{V_1} &= \frac{u_0}{3}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{1}{u_0^2}\left(2 + u_0\frac{d\log L}{du}\right)\right). \end{aligned}\right\} \quad (31\,c)$$

Des näheren beschäftigen wir uns mit $U_{1/2}$. Indem wir die Darstellung (29) für $A \gg 1$ ergänzen durch die für $A < 1$ gültige Darstellung (22):

$$U_{1/2} = F = A\left(1 - \frac{A}{2^{3/2}} + \frac{A^2}{3^{3/2}} \cdots\right)$$

erhalten wir Fig. 2: Zunächst einen geradlinigen Anstieg proportional mit A, dann eine Abweichung von der Geraden nach unten*, schließlich ein schwaches Ansteigen ins Unendliche proportional mit $(\log A)^{3/2}$.

Aus Fig. 2 entnehmen wir das Entartungskriterium. Nach (18) ist mit $n = N/V$:

$$\frac{n h^3}{G} = (2 \pi m k T)^{3/2} \cdot U_{1/2}. \qquad (32)$$

Solange nun $A < 1$, ist auch $U_{1/2} < 1$ und für $A \ll 1$ merklich gleich A. Dann folgt also aus (32)

$$A = \frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2}. \qquad (33)$$

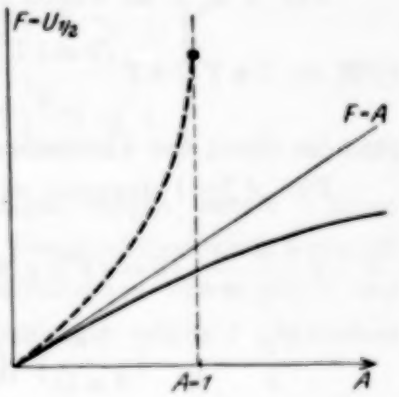


Fig. 2.

Ist aber $A \gg 1$, so wird auch $U_{1/2} \gg 1$; aus (29) und (32) folgt dann

$$\frac{n h^3}{G} = \frac{4\pi}{3} (2 m k T \log A)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\log A)^2} + \cdots\right)$$

---

* Die vergleichsweise eingezeichnete punktierte Kurve entspricht der Bose-Einsteinschen Statistik; die Abweichung von der Geraden $F = A$ liegt hier im umgekehrten Sinne als nach der Fermischen Statistik. Die Kurve ist nur für $A < 1$ gezeichnet und erreicht für $A = 1$ die Grenzordinate

$$F = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \cdots = 2{,}615.$$

Zur Frage, ob in diesem Grenzfall die Integraldarstellung von F noch legitim ist, vgl. Uhlenbeck, Diss. Leiden, 1927. Der Grenzfall $A = 1$ hat besonderes Interesse für die Statistik der Lichtquanten. Da im Falle der Lichtquanten nur ihre Energie E, nicht aber ihre Zahl N gegeben ist, hat man in den Betrachtungen des vorigen Paragraphen nur einen Lagrangeschen Multiplikator, nämlich β, einzuführen; dies kommt darauf hinaus, daß man $\alpha = 0$, also $A = 1$ setzt. Das Verteilungsgesetz f geht dann in das Plancksche Strahlungsgesetz über. Die Einsteinsche Anschauung, daß für $A = 1$ ein gewisser Überschuß an Atomen (hier Lichtquanten) als Bodenkörper ausfallen muß, entspricht ganz dem Umstand, daß die Zahl der Lichtquanten nicht vorgegeben ist.

und hieraus in erster und zweiter Näherung:

$$2\,m\,k\,T\log A = h^2\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{2/3} \ldots \text{erste Näherung.} \tag{34}$$

$$2\,m\,k\,T\log A = h^2\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{2/3}$$

$$\left(1 - \frac{(2\,\pi\,m\,k\,T)^2}{12\,h^4}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{-2/3}\right) \ldots \text{zweite Näherung.} \tag{34a}$$

In gleicher Weise berechnen wir E aus (18).

Für $A \ll 1$ ist wegen (22) und (33)

$$E = 2\,\pi\,V\,G\,k\,T\,\frac{(2\,m\,k\,T)^{3/2}}{h^3}\,\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\,A = \frac{3}{2}\,n\,V\,k\,T = \frac{3}{2}\,N\,k\,T \tag{35}$$

ganz im Sinne der klassischen Statistik.

Für $A \gg 1$ dagegen wird nach (29) und (34a)

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{2\,\pi}{5}\,\frac{V\,G}{m\,h^3}(2\,m\,k\,T\log A)^{5/2}\left(1 + \frac{5\,\pi^2}{8}\,\frac{1}{(\log A)^2}\right) \\ &= \frac{2\,\pi}{5}\,\frac{V\,G\,h^2}{m}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{5/3}\left(1 + \frac{5}{12}\,\frac{(2\,\pi\,m\,k\,T)^2}{h^2}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{-4/3}\right). \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Wir haben also eine „Nullpunkts-Energie

$$E_0 = \frac{2\,\pi}{5}\,\frac{V\,G\,h^2}{m}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{5/3} \tag{36a}$$

und einen langsamen Anstieg der Energie mit zunehmender Temperatur (vgl. Fig. 3)

$$E = E_0 + \frac{1}{2}\,\gamma\,V\,T^2, \quad \gamma = \frac{\pi}{3}\,\frac{m\,G}{h^2}\,(2\,\pi\,k)^2\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{1/3}. \tag{36b}$$

Gehen wir schließlich auf die Zustandsgleichung etwa in der Form (18b) zurück, so erhalten wir sofort aus (35) $A \ll 1$

$$p\,V = N\,k\,T \text{ bzw. für ein Mol des Gases } = R\,T, \tag{37}$$

dagegen aus (36) $A \gg 1$

$$\left.\begin{aligned} p &= p_0 + \frac{1}{2}\,\delta\,.\,T^2, \\ p_0 &= \frac{4\,\pi}{15}\,\frac{G\,h^2}{m}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{5/3}, \quad \delta = \frac{2\,\pi}{9}\,\frac{m\,G}{h^2}\,(2\,\pi\,k)^2\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{1/3}. \end{aligned}\right\} \tag{37a}$$

p_0 ist der „Nullpunktsdruck", δ der Spannungs-Koeffizient für kleine T. Alle diese Formeln finden sich bereits, wenn auch in etwas anderer Schreibweise, bei Fermi l. c. Zur graphischen Darstellung des Druck-

verlaufes kann ebenfalls Fig. 3 dienen, wenn wir darin E, E_0, γ ersetzen durch p, p_0, δ.

Aus dem Vorstehenden, insbesondere aus der Form der Zustandsgleichung (37) und (37a) ist ersichtlich: $A \gg 1$ bedeutet Entartung, $A \ll 1$ Nicht-Entartung, d. h. klassisches Verhalten von Druck und Energie. Da nach Fig. 2 $A \gg 1$ auch $F \gg 1$ und $A \ll 1$ auch $F \ll 1$ bedeutet, so können wir mit Rücksicht auf Gleichung (32) dem Entartungs-Kriterium schließlich die folgende Fassung geben:

$$\left.\begin{aligned} \text{Entartung:}\quad & \frac{n h^3}{G} (2\pi m k T)^{-3/2} \gg 1, \\ \text{Nicht-Entartung:}\quad & \frac{n h^3}{G} (2\pi m k T)^{-3/2} \ll 1. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Wir sehen daraus, daß das Elektronengas wegen seines kleinen $m = 9{,}02 \cdot 10^{-28}$ schon bei gewöhnlichen Temperaturen stets entartet ist, sofern wir die Anzahl n der Leitungselektronen etwa gleich der Anzahl n_M der Metallatome in der Volumeneinheit setzen. Verstehen wir unter L die Loschmidsche Zahl pro Mol (bzw. Grammatom) $= 6{,}06 \cdot 10^{23}$, unter d und M Dichte und Atomgewicht, so wird für jedes Metall

$$n_M = \frac{d}{M} L, \tag{39}$$

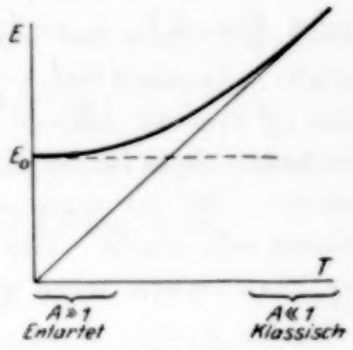


Fig. 3.

also z. B. für Ag ($d = 10{,}5$, $M = 107{,}9$)

$$n_{Ag} = \frac{10{,}5}{107{,}9} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 5{,}9 \cdot 10^{22}. \tag{39a}$$

Setzen wir dies für n in (38) ein und nehmen wir $T = 300^0$ an, so ergibt sich mit $G = 2$ (vgl. S. 6):

$$\frac{n h^3}{G} (2\pi m k T)^{-3/2} = \frac{5{,}9 \cdot 6{,}55^3 \cdot 10^{-59}}{2 \cdot (2\pi \cdot 9{,}02 \cdot 1{,}37 \cdot 300 \cdot 10^{-44})^{3/2}} = \frac{166}{712} 10^4 \gg 1.$$

Wir haben es also bei den Metall-Elektronen unter allen Umständen mit hochgradig entarteten Systemen zu tun. Sie stehen stets unter dem Nullpunktsdruck p_0, Gleichung (37a), welcher sich nach den vorstehenden Zahlenangaben berechnet zu

$$p_0 = 2 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^3} = 2 \cdot 10^5 \text{ Atm}.$$

Die Nullpunkts-Energie pro Volumeneinheit ist nach (36a) oder auch nach (18b) $^3/_2$ mal so groß, beträgt also in dem betrachteten Falle:

$$\frac{E_0}{V} = 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} = 3000 \frac{\text{kg m}}{\text{cm}^3}.$$

Wir fragen nun nach dem Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme des Metalles. Die mittlere Energie, pro Elektron berechnet, ist:

$$\frac{E}{N} = \frac{E}{Vn}.$$

Daraus folgt die spezifische Wärme c_v, ebenfalls pro Elektron gerechnet, nach (36b):

$$c_v = \frac{d}{dT}\left(\frac{E}{Vn}\right) = \gamma \frac{T}{n} = \pi^2 \frac{m k^2}{h^2} \left(\frac{4 \pi G}{3 n}\right)^{2/3} T. \tag{40}$$

Wie auch aus Fig. 3 ersichtlich, verschwindet sie für $T = 0$ (Nernstscher Wärmesatz) und ist für mäßige T sehr klein.

Wir gehen über zur spezifischen Wärme C_v der Elektronen in einem Mol des Metalles, indem wir (40) mit L, der Anzahl der Atome und, wie wir annehmen, zugleich der ungefähren Anzahl der Elektronen im Mol (bzw. Grammatom) des Metalles multiplizieren. Wir erhalten so wegen $R = kL$, $G = 2$:

$$\frac{C_v}{R} = \pi^2 \frac{m k}{h^2} \left(\frac{8 \pi}{3 n}\right)^{2/3} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}. \tag{40a}$$

Die rechte Seite ist für $T = 300$, $n = 5{,}9 \cdot 10^{22}$ [Gleichung (39a)] berechnet. Sie ist etwa sechzigmal kleiner, als sie in der klassischen Theorie sein würde. Die Schwierigkeit der spezifischen Wärme der Elektronen wird also durch die Entartung praktisch beseitigt.

Die vorangehenden Formeln enthalten auch bereits den allgemeinen Ausdruck für die Entropie des einatomigen Gases. Zunächst hat man für den Exponenten in Gleichung (11) nach (11a)

$$\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E = \frac{p V}{k T},$$

also wegen $\alpha = -\log A$, $\beta = 1/kT$, $p V = \frac{2}{3} E$ Gleichung (18b)

$$S = k N \left(\frac{5}{3} \frac{E}{N k T} - \log A\right).$$

Setzt man hier für E und N die Darstellungen (18) ein, so ergibt sich die Entropie für ein Mol des Gases als reine Funktion von A:

$$S = R \left(\frac{5}{2} \frac{U_{3/2}}{U_{1/2}} - \log A\right). \tag{41}$$

Diese Formel mit den daraus folgenden Schlüssen ist in etwas anderer Schreibweise und Ableitung schon von Fermi gegeben.

Läßt man in (41) $T \to 0$, also $A \to \infty$ gehen, so wird nach (29) das erste Glied der Klammer gleich $\log A$, und daher*

$$S_0 = 0 \text{ (Nernstsches Theorem).} \tag{41a}$$

Das bedeutet: im entarteten Gas, wo den Individuen zum weitaus größten Teile feste Plätze angewiesen sind, ist für Wahrscheinlichkeit kein Raum.

Läßt man andererseits $T \to \infty$, also $A \to 0$ gehen, so gilt wegen (22) $U_{3/2} = U^{1/2}$ und A bestimmt sich aus (33). Man erhält wegen $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$ ($G = 1$ gesetzt):

$$S_\infty = R\left(\tfrac{5}{2}\log T - \log p + \log C\right) \tag{41b}$$

mit dem Stern-Tetrodeschen Wertder Entropiekonstanten

$$C = \frac{(2\pi m)^{3/2}(ke)^{5/2}}{h^3}. \tag{41c}$$

Am stärksten tritt der fundamentale Unterschied zwischen Entartung und Nichtentartung hervor in der Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases:

Trägt man f, Gleichung (20), als Funktion von v auf (Fig. 4), so erhält man für $A \gg 1$ statt der Glockenkurve des klassischen Falles ($A \ll 1$) einen auf weite Strecken horizontalen Verlauf, der erst für sehr große v exponentiell abfällt. Die Halbwertsordinate dieses Abfalls $\bar{v}$ bestimmt sich nach Gleichung (20) aus $\frac{m}{2}\bar{v}^2 = kT\log . A$ zu

$$\bar{v} = \frac{1}{m}\sqrt{2\,m\,k\,T\log A}. \tag{42}$$

Benutzt man Gleichung (34), so wird

$$\bar{v} = \frac{h}{m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{1/3}.$$

Die dieser Geschwindigkeit zugeordnete de Broglie sche Wellenlänge ist:

$$\lambda = \frac{h}{m\bar{v}} = \left(\frac{4\pi G}{3n}\right)^{1/3}. \tag{42a}$$

Setzt man noch $n = 1/a^3$, so gilt also

$$\lambda^3 = \frac{4\pi}{3}a^3 G.$$

---

* Ebenso die zweite Näherung ($G = 1$ gesetzt):

$$S = R\left(\frac{\pi}{h}\right)^2\left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{2/3} m\,k\,T.$$

In Worten: Der Kubus unserer de Broglieschen Wellenlänge ist gleich dem G-fachen (zweifachen) der Kugel vom Radius a, wo a^3 dasjenige Volumen bedeutet, auf welches im Durchschnitt ein Elektron kommt. Nimmt man die Elektronenzahl n annähernd gleich der Atomzahl an und setzt das Atomgitter als kubisch voraus, so ist a zugleich die Kantenlänge des Atomgitters. Da diese von der Größenordnung einiger Ångström-Einheiten ist, so wird auch λ von derselben Größenordnung: λ liegt im Bereich sehr weicher Röntgen-Wellenlängen. Genauer berechnet man für Ag mit $n = 5{,}9 \cdot 10^{22}$, Gleichung (39a), $\lambda = 5{,}3$ Å.-E.

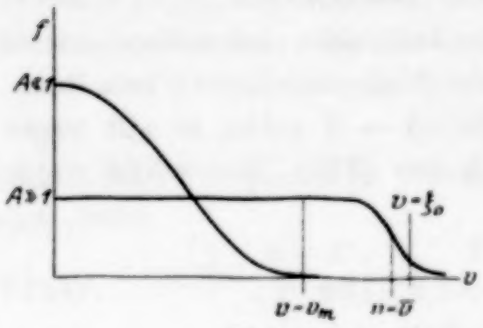


Fig. 4.

Die hier eingeführte charakteristische Geschwindigkeit ist nicht wesentlich größer als die mittlere Geschwindigkeit v_m der Elektronen. Letztere definieren wir am natürlichsten aus der mittleren kinetischen Energie der Elektronen, indem wir setzen:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m}{2} v_m^2.$$

Dies ergibt nach (36a) mit $N = nV$

$$\frac{m}{2} v_m^2 = \frac{2\pi}{5} \frac{G h^2}{m n} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{5/3} = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3},$$

also

$$v_m = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{1/3} = \sqrt{\frac{3}{5}}\, \bar{v} = 0{,}774\, \bar{v}. \qquad (42b)$$

Die so definierte mittlere Geschwindigkeit ist ebenso wie unser $\bar{v}$, aber ganz im Gegensatz zu der mittleren Geschwindigkeit der klassischen Theorie, in erster Näherung unabhängig von der Temperatur und wesentlich bestimmt durch die Dichte der Elektronen. Sie ist in Fig. 4 eingezeichnet. Auf die dort ebenfalls eingezeichnete Geschwindigkeit $v = \xi_0$ kommen wir in § 5 zu sprechen.

Wegen des geringen Unterschiedes zwischen $\bar{v}$ und v_m können wir das in (42) definierte λ auch auffassen als die der mittleren Elektronen-Geschwindigkeit zugeordnete de Broglie sche Wellenlänge. Durch Einführung dieses λ werden die vorangehenden ebenso wie alle folgenden Formeln in der Schreibweise vereinfacht.

§ 3. Übertragung der Lorentzschen Theorie der Metallelektronen auf die Fermische Statistik. Wir betrachten ein Leiter-

stück, welches in der x-Richtung von einem stationären elektrischen Strom oder Wärmestrom durchflossen ist oder in dieser Richtung irgendwelche Inhomogenitäten des Materials (der Elektronenzahl n) aufweisen möge. Das in der x-Richtung wirkende elektrische Feld nennen wir F, wobei F im allgemeinen mit x veränderlich sein wird. Senkrecht zur x-Achse dagegen soll kein Feld wirken, keine Strömung und Inhomogenität vorhanden sein (vgl. jedoch § 7).

Gegenüber der normalen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die wir jetzt $f_0(\xi, \eta, \zeta)$ nennen wollen, wird durch die Auszeichnung der x-Achse und der in diese Richtung fallenden ξ-Komponente der Geschwindigkeit eine abgeänderte Verteilung entstehen. Wir setzen sie mit H. A. Lorentz* an in der Form:

$$f = f_0 + \xi\chi. \tag{43}$$

f_0 ist bei uns die Fermische Verteilung (20), während H. A. Lorentz natürlich mit der Maxwellschen (20a) rechnet; f_0 ist bei uns ebenso wie bei Lorentz kugelsymmetrisch im „Geschwindigkeitsraum", d. h. die Geschwindigkeitskomponenten kommen in f_0 nur vor in der Verbindung

$$\varepsilon = \frac{m}{2}v^2 = \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Dasselbe dürfen wir, wie die weitere Rechnung zeigt, von dem Störungszusatz χ annehmen. Die Bestimmung von χ entnehmen wir der Lorentzschen Arbeit: Die Stationarität der Verteilung verlangt für jede Stelle des Leiters:

$$\frac{eF}{m}\frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} = b - a. \tag{44}$$

Hier bedeuten b und a die Mengen der Elektronen, die pro Volumeneinheit und Zeiteinheit dem betrachteten Geschwindigkeitsbereich durch die Zusammenstöße mit den Metallatomen hinzugefügt oder entzogen werden. Bei der Berechnung von b und a tritt die freie Weglänge l der Elektronen auf, die umgekehrt proportional ist der in der Volumeneinheit enthaltenen Anzahl und dem Wirkungsquerschnitt der Metallatome. Die letzteren werden als ruhend behandelt; von den Zusammenstößen der Elektronen untereinander wird abgesehen**. Dagegen werden wir den Wirkungsquerschnitt als empirisch gegebene Funktion der Elektronengeschwindigkeit v behandeln, womit wir z. B. den Raumsauereffekt

---

* Amsterdamer Akademie, Januar und März 1905. Vgl. auch Theory of Electrons, S. 63—67 und 266—273. Leipzig und Berlin, Teubner, 1909.

** Beide Annahmen sind natürlich bedenklich; vgl. hierzu § 4, A.

einschließen. Infolgedessen wird auch die freie Weglänge eine beliebige Funktion $l(v)$, über die wir im allgemeinen keine näheren Annahmen zu machen brauchen*. Indem man den Ansatz (43) benutzt, erhält man mit Lorentz

$$b - a = -\frac{\xi}{l} v \chi(v). \tag{44a}$$

Daraufhin folgt aus (44) bei konsequenter Vernachlässigung höherer Glieder (die Abweichungen von der Normalverteilung werden als klein vorausgesetzt):

$$\xi \chi = -\frac{l}{v}\left(\frac{eF}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f_0}{\partial x}\right)$$

oder, mit Rücksicht auf die Kugelsymmetrie von f_0,

$$\chi = -\frac{l}{v}\left(\frac{eF}{m}\frac{1}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}\right). \tag{45}$$

Wir können nun die fundamentalen Größen der Theorie, den elektrischen Strom J und den Energie- oder Wärmestrom W, berechnen, beide pro Flächeneinheit des x-Querschnittes genommen:

$$J = e\int \xi f\, d\omega, \quad W = \frac{m}{2}\int \xi v^2 f\, d\omega. \tag{46}$$

Die Integration nach $d\omega$, Gleichung (17a), ist über den ganzen Geschwindigkeitsraum zu erstrecken**. Ersichtlich fällt wegen der Kugelsymmetrie von f_0 das Glied ξf_0 bzw. $\xi v^2 f_0$ bei der Integration fort. In dem übrigbleibenden Gliede kann ξ^2 ersetzt werden durch $v^2/3$, wie man erkennt, wenn man im Geschwindigkeitsraum Polarkoordinaten benutzt. Schließlich geht man von $d\omega$ zu $d\Omega$, Gleichung (17b), über. Man erhält so statt (46)

$$\left.\begin{aligned} J &= e\int \xi^2 \chi\, d\omega = \frac{e}{3}\int v^2 \chi\, d\Omega, \\ W &= \frac{m}{2}\int \xi^2 v^2 \chi\, d\omega = \frac{m}{6}\int v^4 \chi\, d\Omega. \end{aligned}\right\} \tag{46a}$$

Mit Benutzung von (45) und (17b) besagt dies

$$\left.\begin{aligned} J &= -\frac{4\pi}{3} e G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{\frac{eF}{m}\int l v^2 \frac{\partial f_0}{\partial v}\, dv + \frac{\partial}{\partial x}\int l v^3 f_0\, dv\right\}, \\ W &= -\frac{2\pi}{3} m G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{\frac{eF}{m}\int l v^4 \frac{\partial f_0}{\partial v}\, dv + \frac{\partial}{\partial x}\int l v^5 f_0\, dv\right\}. \end{aligned}\right\}$$

---

* Den Hinweis darauf, daß dies möglich ist, verdanke ich den Herren G. Wentzel und W. V. Houston. In meiner Note in den Naturw., vgl. das Zitat in der Einleitung, hatte ich l als konstant angenommen.

** Der Faktor V in $d\omega$ fällt jetzt fort, da es sich weiterhin um die Flächeneinheit bzw. Raumeinheit handelt; dasselbe gilt für $d\Omega$.

Je eine partielle Integration im ersten der beiden Integrale liefert (die Integration nach v erstreckt sich stets von 0 bis ∞):

$$J = \frac{4\pi}{3} e G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{\frac{eF}{m} \int \frac{\partial}{\partial v} (l v^2) f_0 dv - \frac{\partial}{\partial x} \int l v^3 f_0 dv\right\},$$

$$W = \frac{2\pi}{3} m G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{\frac{eF}{h} \int \frac{\partial}{\partial v} (l v^4) f_0 dv - \frac{\partial}{\partial x} \int l v^5 f_0 dv\right\}.$$

Führen wir als neue Integrationsvariable zuerst $\varepsilon = \frac{m}{2} v^2$, sodann $u = \frac{\varepsilon}{kT}$ ein, so geht über:

$$l(v) \text{ in } l\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} u\right), \tag{46 b}$$

wofür wir nach Bedarf schreiben werden:

$$L(u) \quad \text{oder} \quad L(uT). \tag{46 c}$$

Ferner geht über:

$$l \cdot v^2 \text{ in } \frac{2kT}{m} L_1(u), \quad l \cdot v^4 \text{ in } \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 L_2(u).$$

L_1 und L_2 sind die bereits in (31) gebrauchten Abkürzungen. Benutzen wir auch die dort erklärten Zeichen V_0, V_1, so können wir schreiben:

$$J = \frac{8\pi}{3} \frac{emG}{h^3} \left\{eFkT V_0 - \frac{\partial}{\partial x}\left[(kT)^2 \int L_1 f_0 du\right]\right\},$$

$$W = \frac{8\pi}{3} \frac{mG}{h^3} \left\{2eF(kT)^2 V_1 - \frac{\partial}{\partial x}\left[(kT)^3 \int L_2 f_0 du\right]\right\}.$$

Ausführung der Differentiation nach x liefert:

$$\left.\begin{aligned} J = \frac{8\pi}{3} \frac{emG}{h^3} kT \Big\{eF V_0 - 2k \frac{\partial T}{\partial x} \int L_1 f_0 du - kT \int \frac{\partial L_1}{\partial x} f_0 du \\ - kT \int L_1 \frac{\partial f_0}{\partial x} du\Big\}, \\ W = \frac{8\pi}{3} \frac{mG}{h^3} (kT)^2 \Big\{2eF V_1 - 3k \frac{\partial T}{\partial x} \int L_2 f_0 du - kT \int \frac{\partial L_2}{\partial x} f_0 du \\ - kT \int L_2 \frac{\partial f_0}{\partial x} du\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Nun ist für $\alpha = 1$ oder 2:

$$\frac{\partial L_\alpha}{\partial x} = u^\alpha \frac{dL(u.T)}{\partial x} = u^\alpha \frac{dL(u.T)}{dT} \frac{\partial T}{\partial x} = u^\alpha \frac{u}{T} \frac{dL}{du} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Infolgedessen ergeben die dritten Glieder der beiden { } in (47):

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \int u^2 \frac{dL}{du} f_0 du \quad \text{bzw.} \quad -k \frac{\partial T}{\partial x} \int u^3 \frac{dL}{du} f_0 du;$$

sie lassen sich mit den zweiten Gliedern zusammenfassen zu [vgl. die Bedeutung von L_1, L_2 und V_1, V_2 in (31)]:

$$-k\frac{\partial T}{\partial x}\int\left(2Lu+u^2\frac{dL}{du}\right)f_0\,du$$
$$=-k\frac{\partial T}{\partial x}\int\frac{d}{du}(u^2L)f_0\,du=-2k\frac{\partial T}{\partial x}V_1 \qquad (47\,a)$$

bzw. zu:

$$-k\frac{\partial T}{\partial x}\int\left(3Lu^2+u^3\frac{dL}{du}\right)f_0\,du$$
$$=-k\frac{\partial T}{\partial x}\int\frac{d}{du}(u^3L)f_0\,du=-6k\frac{\partial T}{\partial x}V_2. \qquad (47\,b)$$

Was die letzten Glieder in (47) betrifft, so gilt ersichtlich

$$\frac{\partial f_0}{\partial x}=\frac{\partial f_0}{\partial A}\frac{\partial A}{\partial x}=\frac{1}{A^2}\frac{e^u}{\left(\frac{1}{A}e^u+1\right)^2}\frac{\partial A}{\partial x}=-\frac{df_0}{du}\frac{\partial\log A}{\partial x}.$$

Daher werden diese letzten Glieder

$$-kT\int L_1\frac{\partial f_0}{\partial x}\,du=kT\frac{\partial\log A}{\partial x}\int L_1\frac{df_0}{du}\,du$$
$$=-kT\frac{\partial\log A}{\partial x}\int\frac{dL_1}{du}f_0\,du=-kT\frac{\partial\log A}{\partial x}V_0, \qquad (47\,c)$$

und entsprechend

$$-kT\int L_2\frac{\partial f_0}{\partial x}\,du=-kT\frac{\partial\log A}{\partial x}V_1. \qquad (47\,d)$$

Tragen wir (47 a, b, c, d) in (47) ein, so haben wir schließlich

$$\left.\begin{aligned}J&=\frac{8\pi}{3}\frac{emG}{h^3}kTV_0\left\{eF-2k\frac{\partial T}{\partial x}\frac{V_1}{V_0}-kT\frac{\partial\log A}{\partial x}\right\},\\ W&=\frac{16\pi}{3}\frac{mG}{h^3}(kT)^2V_1\left\{eF-3k\frac{\partial T}{\partial x}\frac{V_2}{V_1}-kT\frac{\partial\log A}{\partial x}\right\}.\end{aligned}\right\}\qquad(47\,e)$$

Im folgenden interessieren wir uns wesentlich für den Grenzfall $A\gg 1$ (Entartung). Den anderen Grenzfall $A\ll 1$ werden wir nur deshalb mitnehmen, um auch die entsprechenden klassischen Formeln zur Hand zu haben. Dabei werden wir in diesem letzteren Falle die freie Weglänge l als Geschwindigkeitslänge unabhängig behandeln, so daß nach (31 a) V_0, V_1, V_2 bzw. in lU_0, lU_1, lU_2 übergehen. Allerdings ließen sich in diesem Falle, wie Bohr in seiner Dissertation und Richardson* gezeigt haben, die Rechnungen auch durchführen unter der Annahme

* O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 599, April 1912.

einer zwischen den Atomen und Elektronen wirkenden beliebigen Zentralkraft, welcher Annahme eine freie Weglänge proportional mit einer beliebigen Potenz der Geschwindigkeit entsprechen würde. Doch brauchen wir hierauf nicht einzugehen, da uns der Fall $A \ll 1$ nur vergleichsweise interessiert. Daß im Entartungsfalle $A \gg 1$ die Rechnungen sich, ohne irgend eine Spezialisierung der Funktion $l(v)$, allgemein und einfach durchführen lassen, ist jedenfalls sehr bemerkenswert.

§ 4. Elektrische und Wärmeleitung. Wiedemann-Franzsches Gesetz. A. Elektrische Leitung. Dem Falle der reinen elektrischen Leitung entsprechend, setzen wir in (47 e) $\frac{\partial}{\partial x}[\,] = 0$. Dadurch entsteht:

$$\frac{J}{F} = \sigma = \frac{8\pi}{3}\frac{e^2 m G}{h^3} kT V_0. \tag{48}$$

σ ist die elektrische Leitfähigkeit.

a) Wir betrachten zunächst den (fingierten) Fall $A \ll 1$ und nehmen (vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen) l konstant, also $V_0 = l U_0$ an; nach (22) und (33) ist dann:

$$V_0 = l U_0 = l A = \frac{n l h^3/G}{(2\pi m k T)^{3/2}}.$$

Dies gibt, in (48) eingesetzt, die Lorentzsche Formel

$$\sigma = \frac{4}{3}\frac{e^2 l n}{\sqrt{2\pi m k T}}. \tag{48 a}$$

b) Dagegen wird im Falle $A \gg 1$ in erster Näherung nach (31) und (31 b) $V_0 = u_0 L(u_0)$, wobei $u_0 = \log A$. Ferner ist nach (46 b, c) und (42):

$$L(u_0) = l\left(\frac{1}{m}\sqrt{2\,kT \log A}\right) = l(\bar{v}). \tag{48 b}$$

Mithin wegen (34) und (42 a)

$$V_0 = l(\bar{v}) \log A = \frac{h^2 l(\bar{v})}{2 m k T \lambda^2}.$$

Aus (48) ergibt sich daher mit $G = 2$:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\frac{e^2 l(\bar{v})}{h\lambda^2} = \frac{8\pi}{3}\frac{e^2 l(\bar{v})}{h}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{48 c}$$

Charakteristisch ist hier im Gegensatz zu (48 a) das Vorkommen von h und die andere Abhängigkeit von n. Die explizite Abhängigkeit von T ist verschwunden: auch $l(\bar{v})$ müssen wir, ebenso wie $\bar{v}$, in erster Näherung als temperaturunabhängig ansehen. Damit berühren wir den schwierigsten Punkt der ganzen Theorie. Um die empirisch bekannte

Temperaturabhängigkeit von σ zu erklären, wäre es nötig, den Begriff der freien Weglänge tiefer zu fassen, also (vgl. Anm. ** auf S. 19) die Wärmebewegung* der Metallatome und die unelastischen Stöße der Elektronen untereinander und mit den Metallatomen zu berücksichtigen.

Zur numerischen Berechnung von σ ist weder (48a) noch (48c) verwendbar, weil darin die numerisch unbekannte Größe l vorkommt. Dagegen können wir umgekehrt verfahren, nämlich aus dem gemessenen σ die Größe von l berechnen. Für Ag ist $\sigma = {}^1/_{1600}$ in CGS-Einheiten. Daraus folgt nach (48a) mit $n = 5{,}9 \cdot 10^{22}$ [vgl. Gleichung (39a)] und $T = 300^0$ abs.:

$$l_{kl} = 4{,}7 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}.$$

Andererseits ergibt sich für den Wert von l aus (48c) durch Division von (48a) und (48c)

$$\frac{l}{l_{kl}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \left(\frac{8n}{9\pi}\right)^{1/3} \simeq 11, \quad l = 5{,}2 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}.$$

Die von uns im Entartungsfalle eingeführte freie Weglänge $l(\bar{v})$ ist also wesentlich größer als die der klassischen Theorie und umfaßt einige hundert Atomabstände.

Schon die allgemeine geometrische Bedeutung von l genügt, um von der Additivität der Widerstände bei Mischkristallen, der Matthiessenschen Regel, eine wenn auch schematische Rechenschaft zu geben. Wie im vorigen Paragraph bemerkt, ist $l = 1/n_M \pi r_M^2$, wo n_M die Anzahl der Metallatome in der Volumeneinheit, πr_M^2 ihren Wirkungsquerschnitt bedeutet. Haben wir nun ein Gemisch verschiedener Atome oder ein Metall mit Verunreinigungen, so addieren sich die Wirkungsquerschnittssummen der Bestandteile, also die reziproken freien Weglängen. Beziehen sich also l, σ und $\varrho = 1/\sigma$ auf das Gemisch, l_1, l_2, σ_1, σ_2, ϱ_1, ϱ_2 auf seine Bestandteile, so wird

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2}$$

und daher nach (48c) [ebenso wie übrigens nach der klassischen Formel (48a)]

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}, \quad \text{also} \quad \varrho = \varrho_1 + \varrho_2.$$

* Vgl. eine ältere Theorie von W. Wien, Sitzungsber. d. Preuß. Akad., Jahrgang 1913, S. 184; auch die Unabhängigkeit der mittleren Elektronengeschwindigkeit von der Temperatur, die bei uns statistisch folgt, wird dort vorausgesetzt. Aus der Theorie von J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 144, 1924, welche in bezug auf die zahlenmäßige Darstellung des Leitvermögens der unsrigen überlegen ist, folgt ebenfalls eine mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, die von der Temperatur unabhängig ist und mit der unsrigen im wesentlichen übereinstimmt.

Es ist interessant, daß sich Gleichung (48c) der bekannten Drudeschen Formulierung subsumiert:

$$\sigma = \text{Konst}\,\frac{e^2 l n}{m v},$$

sofern wir für v (mittlere Geschwindigkeit bei Drude) unser $\bar{v}$, Gleichung (42a), einsetzen. Die Konstante, die bei Drude den Wert $\frac{1}{2}$ haben sollte, aber dort nicht einwandfrei bestimmt war (vgl. Anmerkung* auf S. 27), hat bei uns den Wert 1; nach der klassischen Formel (48a) würde sie den Wert $4/\sqrt{6\pi} = 0{,}92$ haben.

Die Zunahme des Leitvermögens mit zunehmendem Drucke, die besonders in den fundamentalen Versuchen von Bridgman zum Ausdruck kommt, möchten wir in erster Linie nicht auf die freie Weglänge schieben**, sondern durch Zunahme von n erklären. Daß grundsätzlich die Existenz von freien Elektronen im Metall eine Folge der Einwirkung der Metallatome aufeinander ist, zeigt deutlich eine Arbeit von Herzfeld***, die geradezu über den metallischen oder nichtmetallischen Charakter von Atomaggregaten dadurch entscheidet, daß die Beeinflussung der Eigenfrequenzen der Atome durch die Polarisation der Nachbarn berechnet wird. Es ist verständlich, daß durch erhöhten Druck diese Beeinflussung und damit auch die Zahl der freien Elektronen erhöht wird.

Wir betonen bei dieser Gelegenheit, daß unsere Gleichsetzung von Elektronenzahl und Atomzahl nur eine Schätzung der Größenordnung, keine exakte Gleichheit sein soll. So wie wir n als druckabhängig ansehen, so werden wir auch in späteren Formeln eine Variabilität von n mit der Temperatur in Betracht ziehen.

Wir haben in Gleichung (48c) nur die erste Näherung berechnet. Die zweite hängt zwar explizite von T ab, kann aber deshalb doch nicht die tatsächliche Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens erklären, da sie neben der ersten Näherung zu vernachlässigen ist.

Über die Supraleitfähigkeit gibt unsere Theorie keinen Aufschluß; diese scheint auf ganz anderen Prinzipien zu beruhen.

B. Thermische Leitung. Wir setzen $J = 0$ und entnehmen aus der ersten Gleichung (47e)

$$eF = 2k\,\frac{V_1}{V_0}\,\frac{\partial T}{\partial x} + kT\,\frac{\partial \log A}{\partial x};$$

* Hierauf hat mich Herr J. Frenkel freundlichst aufmerksam gemacht.

** Im Gegensatz zu F. Zwicky, Phys. Rev. **29**, 584, 1927. Da übrigens $\bar{v}$ mit n wächst und im allgemeinen auch $l(\bar{v})$ mit $\bar{v}$ wachsen wird, so bedingt eine Zunahme von n zugleich eine Zunahme von $l(\bar{v})$.

*** K. F. Herzfeld, On atomic properties, which make an element a metal. Phys. Rev. **29**, 701, 1927.

in die zweite Gleichung (47 e) eingesetzt, ergibt sich:

$$W = \frac{16\pi}{3}\frac{mG}{h^3}(kT)^2 V_1\left(2\frac{V_1}{V_0} - 3\frac{V_2}{V_1}\right)k\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Definieren wir in üblicher Weise die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ durch

$$W = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x},$$

so folgt

$$\varkappa = \frac{16\pi}{3}\frac{mGk}{h^3}(kT)^2 V_1\left(3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_0}\right). \tag{49}$$

Offenbar müssen mir uns vorstellen, daß beim Vorhandensein eines Wärmestromes W und gleichzeitigem Nicht-Vorhandensein des elektrischen Stromes J durch den betrachteten Querschnitt von beiden Seiten her zwar Elektronen gleicher Anzahl, aber ungleicher Energie hindurchgehen.

a) Mit $A \ll 1$ wird nach (22) (wir setzen dabei l als konstant voraus, vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen):

$$V_0 = V_1 = V_2 = lA,$$

also

$$\varkappa = \frac{16\pi}{3}\frac{lmGk}{h^3}(kT)^2 A$$

und wegen (33)

$$\varkappa = \frac{8}{3}\frac{lnk^2T}{\sqrt{2\pi mkT}}. \tag{49 a}$$

b) In Wirklichkeit haben wir wegen $A \gg 1$ nach (31 c) in erster Näherung (Vernachlässigung von $u_0^{-2} = 2$ gegen 1):

$$3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_0} = u_0 - u_0 = 0,$$

also

$$\varkappa = 0, \tag{49 b}$$

wie nach Fig. 3 leicht verständlich: da die Energie in erster Näherung unabhängig von der Temperatur ist, bringt ein Temperaturgefälle in erster Näherung keinen Energiefluß hervor.

Wir müssen also zu einer zweiten Näherung übergehen. In dieser wird nach (31 b, c) und (48 b)

$$V_1\left(3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_0}\right) = \frac{\pi^2}{6}u_0 L(u_0) = \frac{\pi^2}{6}l(\bar{v})\log A$$

und daher nach (49) und (34) mit $G = 2$:

$$\varkappa = \frac{8\pi^3}{9}\frac{l(\bar{v})k^2T}{h\lambda^2} = \frac{8\pi^3}{9}\frac{l(\bar{v})k^2T}{h}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}. \tag{49 c}$$

Über das Verhältnis dieser Formel zur klassischen (49a) ist dasselbe zu sagen, wie im Falle der elektrischen Leitfähigkeit über das Verhältnis der Formeln (48c) und (48a).

C. Wiedemann-Franzsches Gesetz. Bilden wir das Verhältnis $\varkappa/\sigma$, so fällt die freie Weglänge l sowie die Elektronenzahl n heraus. Wir erhalten, indem wir die klassischen Formeln (49a) und (48a) benutzen, den Lorentzschen Wert:

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \tag{50}$$

Der ursprüngliche Drudesche Wert* war

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \tag{50a}$$

Er stimmt, wie oft bemerkt wurde, besser mit den Messungen** von Jaeger und Diesselhorst überein, als der auf einer konsequenteren Statistik beruhende Wert von Lorentz. Noch besser aber stimmt mit dem Mittelwert dieser Messungen derjenige Wert, der sich aus der neuen Statistik durch Division der Gleichungen (49c) und (48c) ergibt:

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T = 3{,}3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \tag{50b}$$

§ 5. Richardsoneffekt. Aus dem Entartungskriterium des § 2 geht hervor, daß wir es auch im Falle glühender Metalle (einige Tausend Grad absoluter Temperatur) noch mit entarteten Elektronenzuständen zu tun haben. Die fragliche Oberfläche, aus der die Elektronen austreten, sei senkrecht zur x-Achse. Wir nehmen an, daß alle Elektronen und nur solche austreten, deren Normalgeschwindigkeit ξ größer als ein gewisser Grenzwert ξ_0 ist. Dies bedeutet, daß beim Passieren der Oberfläche eine Austrittsarbeit

$$W_a = \frac{m}{2}\xi_0^2$$

---

* Nach E. Kretschmann, Phys. ZS. **28**, 1927, insbesondere S. 578, würde der von Drude eingeschlagene Weg bei konsequenter Verfolgung nicht zum Zahlenfaktor 3, sondern zu einem kleineren, dem Lorentzschen näher gelegenen Werte führen. O. W. Richardson hat gezeigt (vgl. das Zitat auf S. 22), daß man auf dem Lorentzschen Wege jeden Zahlenwert > 2, also auch den Drudeschen, bekommen kann, wenn man ein geeignetes Kraftgesetz zwischen den Atomen und Elektronen wählt.

** Die neuesten noch genaueren Messungen von Grüneisen und Goens, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927, bestätigen ebenfalls den Drudeschen Koeffizienten. Ob sie mit dem etwas höheren Wert der Gleichung (50b) verträglich sind, wird zurzeit von Herrn Grüneisen nachgeprüft.

zu leisten ist. Aus der Existenz dieser Arbeit, die die Wirkung der Gefäßwände bei den gewöhnlichen Gasen ersetzt, verstehen wir, weshalb bei normalen Temperaturen und unter normalen Umständen fast alle Elektronen im Innern des Metalls bleiben müssen. Den physikalischen Ursprung von W_a sehen wir in den Anziehungskräften der positiven Metallatome, deren Wirkung auf die Elektronen im Innern des Metalls sich kompensiert, die aber sofort zur Geltung kommen, wenn ein Elektron das Gitter der Metallatome verlassen will. Bekanntlich kann man diese Anziehungskräfte auch als „Bildkraft" des austretenden Elektrons schematisieren. Der hohe Nullpunktsdruck, der (vgl. § 2) im Innern des Metalls herrscht, kann nur deshalb von der Oberfläche des Metalls aufgenommen werden, weil die „Wandfestigkeit" besonders stark ist, entsprechend ihrem elektrischen Ursprung.

Die pro Zeit- und Flächeneinheit gelieferte Ladung setzen wir im Anschluß an Gleichung (46) und (17a) an in der Form

$$J = e\int \xi f\, d\omega, \quad f = \frac{1}{\frac{1}{A}\, e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}, \quad d\omega = \left(\frac{m}{h}\right)^3 G\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{51}$$

Die Integration nach ξ ist aber jetzt nicht von $-\infty$ bis $+\infty$, sondern nur von ξ_0 bis $+\infty$ zu erstrecken. Führen wir statt η, ζ, deren Grenzen nach wie vor $-\infty$ und $+\infty$ sind, ebene Polarkoordinaten $\varrho = \sqrt{\eta^2+\zeta^2}$ und φ ein, so läßt sich die Integration nach φ ausführen und es entsteht

$$J = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \varrho\, J_\varrho\, d\varrho, \quad J_\varrho = \int_{\xi_0}^\infty \frac{\xi\, d\xi}{\frac{1}{B}\, e^{\gamma\xi^2} + 1} \tag{51a}$$

mit den Abkürzungen:

$$\gamma = \frac{m}{2kT}, \quad B = A\, e^{-\gamma\varrho^2}. \tag{51b}$$

In den neuen Integrationsvariablen $u = \gamma\xi^2$ und $x = e^u$ mit den Grenzen $u_0 = \gamma\xi_0^2$, $x_0 = e^{u_0}$ wird

$$J_\varrho = \frac{1}{2\gamma}\int_{u_0}^\infty \frac{du}{\frac{1}{B}\, e^u + 1} = \frac{1}{2\gamma}\int_{x_0}^\infty \frac{dx}{x}\,\frac{B}{x+B}.$$

Das letzte Integral läßt sich ähnlich wie in (30a) exakt ausführen:

$$J_\varrho = \frac{1}{2\gamma}\int_{x_0}^\infty \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+B}\right) dx = \frac{1}{2\gamma}\log\left(1+\frac{B}{x_0}\right) = \frac{1}{2\gamma}\log\left(1 + Ce^{-\gamma\varrho^2}\right).$$

Die Bedeutung der neuen Konstanten C ist

$$C = A e^{-\gamma \xi_0^2} = A e^{-\frac{W_a}{kT}}. \tag{51c}$$

(51a) geht jetzt über in

$$J = 2\pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{G}{2\gamma} \int_0^\infty \varrho \, d\varrho \log (1 + C e^{-\gamma \varrho^2})$$

und durch partielle Integration in

$$J = \pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \frac{C e^{-\gamma \varrho^2} \varrho^3 \, d\varrho}{1 + C^{-\gamma \varrho^2}} = \pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \frac{\varrho^3 \, d\varrho}{\frac{1}{C} e^{\gamma \varrho^2} + 1}. \tag{51d}$$

Dies Integral ist von der uns bekannten Form (21). Benutzt man $\gamma \varrho^2$ als Integrationsvariable und berücksichtigt (51b, c), so erhält man, zunächst ohne jede Vernachlässigung:

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 \, U_1 \left(A e^{-\frac{W_a}{kT}}\right). \tag{52}$$

Wie wir sehen werden, ist das Argument von U_1, von Ausnahmefällen abgesehen, klein gegen 1, so daß wir mit hinreichender Näherung U_1 nach Gleichung (22) berechnen können. Daraufhin geht (52) über in

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 \, A e^{-\frac{W_a}{kT}}. \tag{53}$$

Entgegen dem, was zu Anfang dieses Paragraphen gesagt ist, machen wir zunächst die Annahme

a) $A \ll 1$. Wir entnehmen demgemäß den Wert von A aus Gleichung (33) und erhalten

$$J = \frac{e n}{\sqrt{2\pi m}} (kT)^{1/2} e^{-\frac{W_a}{kT}}. \tag{53a}$$

Dies ist die ursprüngliche Richardsonsche Formel mit der charakteristischen Temperaturabhängigkeit $\sqrt{T}$. Wir wären natürlich bequemer zu ihr gelangt, wenn wir in (51) für f direkt die Maxwellsche Verteilung gesetzt hätten.

In Wirklichkeit ist aber, wie wir wissen,

b) $A \gg 1$. Wir haben also Gleichung (34) zu benutzten:

$$2 m k T \log A = \frac{h^2}{\lambda^2}.$$

Wir schreiben hierfür

$$A = e^{\frac{W_i}{kT}}, \quad W_i = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3} \tag{54}$$

und nennen W_i die „innere Austrittsarbeit". Nach der Bedeutung von A, Gleichung (20), und α, Gleichung (10), ist W_i nichts anderes als das thermodynamische Potential ζ. Mit (54) geht (53) über in

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3}(kT)^2 e^{\frac{W_a - W_i}{kT}} \tag{53b}$$

Diese Gleichung stimmt äußerlich mit der von Dushman, von Laue und Schottky modifizierten Richardsonschen Formel überein, aber mit einem wesentlichen Unterschiede: Die effektive Austrittsarbeit, die im Exponenten von e vorkommt, ist nicht die „äußere" Austrittsarbeit W_a, sondern die Differenz zwischen äußerer und „innerer" Austrittsarbeit $W_a - W_i$. Während W_a die beim Austritt (oder kurz nach dem Austritt) vom Elektron zu leistende Arbeit ist, bedeutet W_i eine am Elektron beim Austritt (oder kurz vor dem Austritt) geleistete Arbeit.

Von welchen Kräften wird diese Arbeit W_i geleistet? Offenbar vom Druck des Elektronengases, der im Innern des Metalls nach der Zustandsgleichung des Elektronengases herrscht und der mit hinreichender Genauigkeit als „Nullpunktsdruck" berechnet werden kann. Die mittlere kinetische Energie ist nämlich nach Gleichung (36a) für nicht zu hohe Temperaturen:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{E_0}{Vn} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3} = \frac{3}{5}W_i. \tag{54a}$$

Sie ist nach Gleichung (18b) bis auf den Faktor $^2/_3$ identisch mit

$$\frac{p_0 V}{N} = \frac{p_0}{n},$$

wofür wir nach (37a) schreiben können:

$$\frac{p_0}{n} = \frac{2}{5}\frac{h}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3} = \frac{2}{5}W_i. \tag{54b}$$

Diese Ausdrücke (54a, b) stimmen also mit unserer inneren Austrittsarbeit überein bis auf einen Zahlenfaktor $^3/_5$ bzw. $^2/_5$. Wir erhalten direkt unseren Ausdruck (54) für W_i durch folgende Betrachtung: An der Grenze unserer Glühelektrode muß bei konstanter Temperatur T und

für $J = 0$, $W = 0$, wenn also der Ladungs- und Energiestrom unterdrückt werden soll, nach (47e) ein elektrisches Feld wirken von der Größe

$$eF = kT\frac{\partial \log A}{\partial x}. \tag{55}$$

Dieses Feld ist natürlich Null im Innern des Metalls, wo A konstant ist, und sehr groß an der Oberfläche, wo A sich sprungweise ändert. Es würde am Elektron auf dem Wege vom Metall zum Vakuum die Arbeit leisten

$$\int eF\,dx = kT \log A \Big|^{\text{Vakuum}}_{\text{Metall}}$$

Ist das Feld nicht vorhanden, so wird an dem austretenden Elektron die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Arbeit, herrührend von den nachdrängenden Metallelektronen geleistet:

$$W_i = kT \log A \Big|^{\text{Metall}}_{\text{Vakuum}}$$

Wir entnehmen den Wert von $kT \log A$ wie vorher aus Gleichung (34) und erhalten

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left\{\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}_{\text{Metall}} - \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}_{\text{Vakuum}}\right\}. \tag{56}$$

Da n im Vakuum gleich 0 ist, stimmt dies (auch im Zahlenfaktor) mit Gleichung (54) überein.

Der für Gleichung (53b) charakteristische Faktor T^2 ist zwar an der Erfahrung schwer zu prüfen, stimmt aber, wie mir Herr Richardson persönlich mitteilte, mit der Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen etwas besser überein als der Faktor $\sqrt{T}$ in der ursprünglichen Gleichung (53a).

Wir haben oben bei Gleichung (52) vorausgesetzt, daß

$$Ae^{-\frac{W_a}{kT}} \ll 1$$

oder, was nach (54) dasselbe ist, daß $W_a - W_i \gg kT$ ist. Dies trifft natürlich unter normalen Verhältnissen stets zu, da die Arbeitsgrößen W_a und W_i mehreren Volt entsprechen, während kT, selbst noch bei $T = 10\,000^0$, weniger als 1 Volt beträgt. Wäre das Gegenteil der Fall, so würde eine völlige Verarmung des Metalls an Elektronen eintreten.

Es scheint aber, daß Millikan und Eyring Umstände realisiert haben (durch Anlegen sehr starker Felder, die den Elektronenaustritt erleichtern und deren Wirkung noch dazu durch lokale Unebenheiten der Metalloberfläche gesteigert gewesen sein mögen), unter denen nicht mehr $W_a > W_i$ wird, so daß die Elektronen auch bei tiefen Temperaturen aus-

treten konnten. Hierüber wird Herr W. V. Houston in der nachfolgenden Arbeit berichten.

Das Verhältnis zwischen W_a und W_i wird deutlicher, wenn wir unserer Größe W_i eine Normalgeschwindigkeit ξ_i zuordnen, ebenso wie wir der Austrittsarbeit W_a die Normalgeschwindigkeit ξ_0 zugeordnet haben. Wir setzen also

$$W_i = \frac{m}{2}\xi_i^2.$$

Dann besagt Gleichung (54) mit Rücksicht auf (42)

$$\frac{m}{2}\xi_i^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}, \quad \xi_i = \frac{h}{m\lambda} = \bar{v}, \tag{57}$$

und die Bedingung $W_a > W_i$ verlangt

$$\xi_0 > \bar{v}.$$

Tragen wir also die Geschwindigkeit ξ_0 in Fig. 4 ein, so liegt sie rechterhand von der Grenzgeschwindigkeit $\bar{v}$, also auf dem exponentiellen Ast unserer Verteilungsfunktion f, wo diese bereits Maxwellschen Charakter hat.

Bei dieser Gelegenheit möge bemerkt werden, daß die Messung der Austrittsgeschwindigkeiten, wie sie sich aus den Arbeiten von Richardson ergaben, keinen strikten Beweis für die Existenz der Maxwellschen Verteilung im Metallinnern liefern kann, sondern ebensogut mit der Fermischen Verteilung verträglich ist. Daß der äußere Befund mit der Maxwellschen Verteilung übereinstimmt, liegt daran, daß nach Fig. 4 normalerweise nur solche Geschwindigkeiten austreten können, die zum Maxwellschen Ende der Verteilungsfunktion gehören. Umgekehrt entsprechen die Versuche von Millikan und Eyring keineswegs der Maxwellschen Verteilungsfunktion und scheinen daher Zeugnis abzulegen von dem Verlauf der Verteilungsfunktion in größerem Abstand von ihrem Ende.

Auf das Problem der Voltadifferenz, welches sich hier naturgemäß anschließen würde, möchte ich nicht eingehen. Ich verweise dieserhalb auf die zitierte Note in den „Naturwissenschaften“ und auf eine tiefer gehende Arbeit von Herrn C. Eckart, welche hier als übernächster Artikel erscheinen wird. Eine Fortsetzung der gegenwärtigen Arbeit wird die thermo-elektrischen, galvano-magnetischen usw. Effekte behandeln.

Die Elektronenemission kalter Metalle.

Von **William V. Houston** * in München.

(Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

Es wird gezeigt, daß die Sommerfeldsche Behandlung des Richardson-Effekts die beobachtete Elektronemission kalter Metalle erklären kann unter der Annahme, daß das äußere Feld die Ablösungsarbeit der Elektronen vermindert.

Die Arbeiten von Millikan und Eyring**, Lilienfeld*** und anderen haben gezeigt, daß Elektronenströme, die im wesentlichen von der Temperatur unabhängig sind, durch hohe elektrische Felder aus einer Metallkathode ausgelöst werden können. Millikan und Eyring schlossen, die auf diese Weise ausgesandten Elektronen seien Leitungselektronen ohne Wärmeenergie im Unterschied von den Thermoelektronen, deren Energie von der Temperatur abhängen muß. Es soll hier gezeigt werden, daß die Sommerfeldsche**** Anwendung der Fermi-Diracschen Quantenstatistik auf das Problem der freien Elektronen in Metallen mit diesen Beobachtungen in Übereinstimmung ist, und die Verknüpfung zwischen den auf diese Weise und den bei hoher Temperatur erhaltenen Elektronen aufzeigt.

Sommerfelds Behandlung der thermischen Elektronenemission besteht in der Annahme, daß alle Elektronen mit einer Geschwindigkeit größer als ξ_0 in der x-Richtung aus einer senkrecht zur x-Achse gelegenen Oberfläche austreten können, und daß die Geschwindigkeitsverteilung unter den Elektronen die von Fermi gegebene ist. Wenn wir Zylinderkoordinaten für die Geschwindigkeit (ϱ, φ, ξ) einführen und über φ von 0 bis 2π, über ξ von ξ_0 bis ∞ integrieren, so erhalten wir [vgl. Sommerfeld, l. c., Gleichung (51 d)]:

$$J = \pi e G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\varrho^3 d\varrho}{\frac{1}{C} e^{\gamma\varrho^2} + 1}, \tag{1}$$

worin

$$\gamma = \frac{m}{2kT} \text{ und } C = A e^{-\gamma\xi_0^2} = A e^{-\frac{W_a}{kT}}.$$

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** R. A. Millikan und C. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926.

*** J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **23**, 306, 1922.

**** A. Sommerfeld, die vorhergehende Arbeit.

W_a ist die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Metall herauszulösen, und A eine Konstante, deren Wert sich aus

$$2\,mkT\log A = h^2\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{2/3} \tag{2}$$

bestimmt, wobei n die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit und $G = 2$ das Quantengewicht des Kreisel-Elektrons bedeutet. Der Wert von A gibt das Kriterium für die Entartung des Elektronengases. Für $A \ll 1$ geht das Fermische Verteilungsgesetz in das Maxwellsche über, während für $A \gg 1$ das Gas entartet ist. Das Elektronengas in einem Metall ist immer entartet, und der Wert von A nach Gleichung (2) gilt nur für diesen Fall.

Wenn W_a groß genug ist, um trotz der Größe von A einen Wert für C kleiner als 1 zu ergeben, kann man Gleichung (1) leicht integrieren und erhält

$$J = \frac{2\,\pi\,e\,m\,G}{h^3}(kT)^2 A\,e^{-\frac{W_a}{kT}} = \frac{2\,\pi\,e\,m\,G}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}, \tag{3}$$

wo $W_i = \frac{h^2}{2\,m}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{2/3}$. Dies ist die von Sommerfeld für die thermische Elektronenemission abgeleitete Gleichung. Sie stimmt mit derjenigen von Dushman überein, außer in der Interpretation der Ablösungsarbeit als der Differenz zwischen der wahren Ablösungsarbeit W_a und einem Elektronendruck W_i. Die endgültige Form dieser Gleichung beruht auf der im allgemeinen richtigen Annahme, daß $C < 1$ bzw. $W_a - W_i > 0$ ist.

Wenn aber durch irgendwelche Umstände W_a reduziert ist bis zu einem Wert kleiner als W_i, so gilt Gleichung (3) nicht mehr und das Integral in (1) muß auf andere Weise berechnet werden. Für $C \gg 1$ kann ein asymptotischer Wert aus Sommerfelds Arbeit entnommen werden, aber es ist nicht sicher, daß C groß genug ist, um dies Vorgehen zu rechtfertigen. Für das dazwischenliegende Gebiet $C \geqq 1$ können wir auf folgende Weise vorgehen, wobei wir als neue Variable $u = \gamma\varrho^2$ einführen. Wir setzen

$$\int_0^\infty \frac{\varrho^3\,d\varrho}{\frac{1}{C}e^{\gamma\varrho^2} + 1} = \frac{1}{2\gamma^2}\int_0^\infty \frac{u\,du}{\frac{1}{C}e^{u} + 1} = \frac{1}{2\gamma^2}U_1,$$

dann ist

$$U_1 = \int_0^{\log C - \varepsilon} u\left(1 - \frac{e^u}{C} + \frac{e^{2u}}{C^2} - \cdots\right) du + \int_{\log C - \varepsilon}^{\log C + \varepsilon} \frac{u}{2} du$$

$$+ \int_{\log C + \varepsilon}^{\infty} u\,(C e^{-u} - C^2 e^{-2u} + C^3 e^{-3u} - \cdots)\, du,$$

und

$$U_1 = \frac{1}{2}(\log C)^2 + \frac{\pi^2}{6} - \frac{1}{C} + \frac{1}{4C^2} - \cdots \qquad (4)$$

wobei Größen von der Ordnung ε^2 vernachlässigt sind*. Die Reihe in C konvergiert von Anfang an rasch, selbst wenn C nur ein wenig größer ist als 1. Für $C = 1$ wird

$$U_1 = \frac{\pi^2}{12}.$$

Diese Werte für U_1 ergeben, in Gleichung (1) eingesetzt:

$$J = \frac{\pi e m G}{h^3}\left\{(W_i - W_a)^2 + \frac{\pi^2}{3}(kT)^2 - 2(kT)^2 e^{-\frac{W_i - W_a}{kT}} + \cdots\right\}, \quad W_i > W_a \qquad (5)$$

$$J = \frac{\pi^3 e m G}{6h^3}(kT)^2, \qquad W_i = W_a. \qquad (5a)$$

Die Gleichungen (3), (5) und (5a) geben den Elektronenstrom als Funktion von T für alle Werte von $W_a - W_i$. Tabelle 1 zeigt die Größenordnung der Änderung von J/G bei variablem T und $W_a - W_i$. Z. B. verursacht eine Verminderung von W_a um 1,26 Volt, wenn W_a nahe

Tabelle 1.

$W_a - W_i$		Ampere pro Quadratcentimeter/G			
Volt	Erg	$T = 300^0$	$= 600^0$	$= 900^0$	$= 1100^0$
0,63	10^{-12}	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{2}$	$1{,}5 \cdot 10^{4}$	$9{,}7 \cdot 10^{4}$
0,50	$8{,}10^{-13}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$	$7{,}5 \cdot 10^{4}$	$3{,}6 \cdot 10^{5}$
0,32	$5{,}10^{-13}$	$3{,}3 \cdot 10$	$5{,}4 \cdot 10^{5}$	$8{,}7 \cdot 10^{5}$	$2{,}6 \cdot 10^{6}$
0,13	$2{,}10^{-13}$	$4{,}1 \cdot 10^{4}$	$2{,}0 \cdot 10^{6}$	$9{,}6 \cdot 10^{6}$	$1{,}9 \cdot 10^{7}$
0,0	0,0	$4{,}5 \cdot 10^{6}$	$1{,}8 \cdot 10^{7}$	$4{,}0 \cdot 10^{7}$	$6{,}0 \cdot 10^{7}$
− 0,13	$-2{,}10^{-13}$	$7{,}8 \cdot 10^{7}$	$9{,}6 \cdot 10^{7}$	$1{,}3 \cdot 10^{8}$	$1{,}6 \cdot 10^{8}$
− 0,32	$-5{,}10^{-13}$	$4{,}2 \cdot 10^{8}$	$4{,}4 \cdot 10^{8}$	$4{,}8 \cdot 10^{8}$	$5{,}2 \cdot 10^{8}$
− 0,50	$-8{,}10^{-13}$	$1{,}0 \cdot 10^{9}$	$1{,}1 \cdot 10^{9}$	$1{,}1 \cdot 10^{9}$	$1{,}1 \cdot 10^{9}$
− 0,63	-10^{-12}	$1{,}6 \cdot 10^{9}$	$1{,}6 \cdot 10^{9}$	$1{,}7 \cdot 10^{9}$	$1{,}7 \cdot 10^{9}$

* $\pi^2/6$ ist der Grenzwert von $-2\sum_1^{\infty}(-1)^a \frac{e^{-a\varepsilon}}{a^2}(1 + a\varepsilon)$, wenn ε sich der 0 nähert. Für $\varepsilon = 0{,}01$ weicht der Wert um etwa 0,1 % hiervon ab.

gleich W_i ist, ein Anwachsen der ausgesandten Stromdichte von 10^{-4} bis auf $1{,}6 \cdot 10^9$ Amp. pro cm^2 und beseitigt gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit fast vollständig.

Schottky* hat angenommen, daß die Wirkung eines äußeren Feldes in der Verminderung der Ablösungsarbeit von Elektronen aus der Kathode besteht. Wenn das richtig ist, so gestatten die Bedingungen für Elektronenströme bei niedrigen Temperaturen die Anwendung von Gleichung (5), und diese Gleichung ergibt dann die Abwesenheit einer Temperaturabhängigkeit. Millikan und Eyring haben Tabellen veröffentlicht, die das Verhalten von Elektronenströmen bei Änderung der Temperatur und des äußeren Feldes angegeben. Tabelle VII in ihrer Arbeit zeigt, daß eine Temperatursteigerung von 300 auf 1100° abs. eine Stromänderung bedingt, die 50 % bei einem Feld von $0{,}68 \cdot 10^6$ Volt pro cm beträgt, aber nur etwa 10 % bei einem Feld von $1{,}14 \cdot 10^6$ Volt pro cm. Der untere Teil der obenstehenden Tabelle zeigt ein ähnliches Verhalten.

Ein exakter Vergleich der experimentellen Resultate mit der Theorie ist noch nicht möglich aus folgenden Gründen:

a) Die Art und Weise, wie das äußere Feld die Ablösungsarbeit beeinflußt, ist nicht genau bekannt, obwohl Schottky eine plausible Methode für ihre Abschätzung gegeben hat.

b) Der Teil der Kathode, der den Elektronenstrom erzeugt, ist unbekannt, und es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser aktive Teil der Oberfläche mit dem angelegten Feld wächst. Man weiß natürlich, daß nur wenige kleine Gebiete wirksam sind, so daß die Kleinheit der beobachteten Ströme nicht im Widerspruch steht zu den hohen in Tabelle 1 angegebenen Stromdichten.

c) Es ist unwahrscheinlich, daß alle wirksamen Gebiete in gleicher Weise beeinflußt werden, da die Gegenwart von Verunreinigungen und die Natur der Unregelmäßigkeiten von großem Einfluß auf die Ablösungsarbeit sein werden (Spitzenwirkung).

d) Das tatsächliche Feld an der Oberfläche ist unbekannt, da es weitgehend durch die Unregelmäßigkeit der Oberfläche bestimmt wird.

Es ist indessen möglich, die Größenordnung des elektrischen Feldes abzuschätzen, das zur Erzeugung dieser Elektronenströme erforderlich ist. Der theoretische Wert von W_i für Wolfram ist gleich 5,72 Volt unter der Annahme, daß für jedes Metallatom ein freies Elektron vorhanden und daß $G = 2$ ist. Die beobachtete Ablösungsarbeit ist 4,52 Volt,

* W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

so daß $W_a = 10{,}24$ Volt ist. Um Gleichung (5) anwendbar zu machen, ist es nötig, W_a auf 5,7 Volt zu reduzieren, d. h. um etwa $^1/_2$ seines Wertes. Nach Schottky ist das Potential in der Entfernung x von der Oberfläche gegeben durch

$$\Phi = -\frac{e}{2x_0} + \frac{e}{4x} + xF = -W_a + \frac{e}{4x} + xF, \tag{6}$$

vorausgesetzt daß x größer ist als eine gewisse untere Grenze x_0. F ist der äußere Potentialgradient, der über die kleine Strecke x hin als konstant angenommen werden kann. Das Potentialminimum liegt an einem Punkte x, der gegeben ist durch

$$\frac{e}{4x^2} = F, \quad x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{e}{F}}, \tag{7}$$

und das Potentialminimum selbst beträgt

$$\Phi_{\min} = -W_a + \sqrt{eF}. \tag{8}$$

Es muß also für Wolfram $\sqrt{300eF} = 4{,}52$ sein, d. h. $F = 1{,}5 \cdot 10^8$ Volt pro cm. Da die von Millikan und Eyring benutzten Potentialgradienten von der Größenordnung 10^6 Volt sind, so muß ein Faktor von über 150 durch Unregelmäßigkeiten und Verunreinigungen der Oberfläche erklärt werden.

Wenn das äußere Feld die Ablösungsarbeit in der hier angegebenen Weise beeinflußt, können wir bei Vernachlässigung der temperaturabhängigen Terme nach (5) und (8) für den Strom schreiben:

$$J = \frac{\pi e m G}{\varepsilon^4}(W_i - W_a + \sqrt{eF})^2. \tag{9}$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Quadratwurzel aus dem Strom eine lineare Funktion der Quadratwurzel aus dem angelegten Feld ist. Die Beobachtungen zeigen ein stärkeres Ansteigen des Stromes, was zu erwarten ist, wenn die wirksame Oberfläche ebenfalls mit dem Felde anwächst.

Aus den vorhandenen Daten ist es natürlich nicht möglich, einen endgültigen Schluß zu ziehen, aber es scheint sehr wahrscheinlich, daß die Elektronenströme bei niedrigen Temperaturen der Wirkung des äußeren Feldes zuzuschreiben sind, indem dieses die Ablösungsarbeit von Elektronen aus der Kathode so weit vermindert, bis sie gleich oder kleiner ist als der Druck der freien Elektronen im Metall.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. Sommerfeld für seine Anleitung beim Studium dieser Frage meinen Dank auszusprechen, und ebenso Herrn Bethe für seine Freundlichkeit, die Arbeit aus dem Englischen ins Deutsche zu übersetzen.

Über die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, insbesondere über den Volta-Effekt.

Von **Carl Eckart**, z. Z. in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Dezember 1927.)

Im folgenden sollen einige eigenartige Schwierigkeiten diskutiert werden, die an der Oberfläche eines Metalls gegen Vakuum (gleichtemperierter Hohlraum) oder eines Metalls gegen ein zweites auftreten. Der Volta-Effekt wird als ein physikalisches Phänomen (ohne chemische Umsetzung) nachgewiesen und definiert als Linienintegral des im äußeren der Metalle herrschenden Feldes.

Es hatte zuerst den Anschein, als ob der Volta-Effekt Schwierigkeiten böte, welche von der Theorie, die in der ersten dieser Arbeiten* entwickelt worden ist, nur durch ziemlich willkürliche Annahmen überwunden werden könnten. Bei genauerem Zusehen zeigte sich aber, daß diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man endgültig annimmt, daß die Volta-Potentialdifferenz herrührt von einem elektrischen Felde in dem Raume, der das Metall umgibt. Das ist vielleicht sogar die ursprüngliche Annahme von Volta, aber die Untersuchungen der Bannerträger der chemischen Theorie des Volta-Effekts haben die Meinung verbreitet, daß man gerade diese Annahme als den schwachen Punkt jeder rein physikalischen Theorie ansehen müßte. Um dieser Annahme aus dem Wege zu gehen, hat man eine Doppelschicht elektrischer Ladung auf der Oberfläche eines Metalls gefordert, welche den Raum in geringer Entfernung vom Metall feldfrei läßt, aber doch noch die nötige Potentialdifferenz erzeugt. Es ist gezeigt worden**, daß man die Annahme einer solchen Doppelschicht oder von irgend etwas Gleichwertigem machen muß, um den Richardsonschen Effekt zu erklären. Aber wir werden sehen, daß das noch nicht hinreicht, alles zu erklären, sondern daß man noch eine Oberflächenladung hinzufordern muß, welche ein Feld in größerer Entfernung von der Metalloberfläche hervorbringt.

§ 1. Das Fermische Verteilungsgesetz kann in seiner allgemeinsten Form folgendermaßen geschrieben werden:

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\beta\left(\frac{m}{2} v^2 + eV\right)} + 1}, \tag{1}$$

* A. Sommerfeld, dieses Heft S. 1, und W. V. Houston, dieses Heft S. 33. Auf diese Abhandlungen wird im folgenden als A bzw. B verwiesen.

** A, § 5.

wo eV die potentielle Energie eines Elektrons im Aufpunkt und $\beta = 1/kT$ ist. Wenn es zwei Gebiete gibt, in deren jedem das Potential konstant ist, so können wir schreiben:

$$A_1 = Ae^{-\beta eV_1}, \quad A_2 = Ae^{-\beta eV_2}, \tag{2}$$

wo A_1 und A_2 jetzt Konstanten sind, die für die Gebiete charakteristisch sind, im Unterschied zu A, das eine Konstante des Systems ist, zu dem die zwei Gebiete gehören.

Wir betrachten zwei Metalle M_1 und M_2, die durch den Hohlraum H voneinander getrennt sind. Das System soll im thermodynamischen Gleichgewicht sein, so daß H Elektronen enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur (unter etwa 1000° K) können wir alle Effekte vernachlässigen, die von der Raumladung herrühren könnten; trotzdem fordern wir die Existenz eines Feldes F_H in jedem Punkte von H.

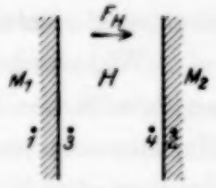


Fig. 1.

Die Verteilungsfunktion, welche die Elektronendichte in jedem Punkte des Systems bestimmt, ist dann durch Gleichung (1) gegeben. Im Innern von M_1 und M_2 ist V konstant*, nämlich gleich V_1 bzw. V_2. Dann sind die Größen A_1 und A_2 [siehe Gleichung (2)] Konstanten der Metalle. Sie sind schon in den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe vorgekommen** und stehen mit der Energie W_i durch die Formeln

$$A_1 = e^{\beta W_{i_1}}, \quad A_2 = e^{\beta W_{i_2}}$$

in Verbindung. Dann wird aus (2)

$$W_{i_2} - W_{i_1} = e(V_1 - V_2). \tag{3}$$

Die Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ kann als $(V_1 - V_3) + (V_3 - V_4) + (V_4 - V_2)$ gedeutet werden, wo die Punkte 3 und 4 in der Nähe der Metalloberflächen M_1 und M_2 liegen. Dann gilt $e(V_3 - V_1) = W_{a_1}$ und $e(V_4 - V_2) = W_{a_2}$, wo W_{a_1} und W_{a_2} die Austrittsarbeiten sind, deren Existenz man nach unseren einleitenden Bemerkungen fordern muß, um den Richardsonschen Effekt zu erklären. Also kann man Gleichung (3) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} e(V_3 - V_4) &= W_{i_2} - W_{i_1} + W_{a_1} - W_{a_2} \\ &= k(b_1 - b_2), \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo die b die Konstanten*** in der Richardsonschen Gleichung für die zwei Metalle sind:

$$J = aT^2 e^{-b/T}. \tag{5}$$

* Vorausgesetzt, daß wir uns auf Mittelwerte in Gebieten beschränken, die eine große Zahl von Atomen enthalten.

** A, Gleichung (54).

*** A, Gleichung (55b).

Die Potentialdifferenz $V_3 - V_4$ folgt direkt aus der Existenz des Feldes F_H, und es wird nun deutlich, daß man seine Existenz fordern muß. Denn wenn es identisch für irgend zwei Metalle verschwinden würde, so müßte $b_1 = b_2$ sein, und dann wäre der Richardson-Effekt vollständig unabhängig von irgendwelchen charakteristischen Materialeigenschaften des untersuchten Metalls. Das widerspricht den experimentellen Tatsachen vollständig. Wir müssen also folgern, daß $V_3 - V_4$ nicht Null sein kann, sondern einen Wert haben muß, der allein durch die Natur der Metalle M_1 und M_2 bestimmt ist. Man muß dann die Volta-Differenz nicht als die Potentialdifferenz zwischen den Metallen selbst definieren (das wäre $V_1 - V_2$) sondern als die Potentialdifferenz zwischen den Gebieten des Hohlraumes, die in unmitttelbarer Nähe der zwei Metalle liegen*.

Wir werden nun das Hauptargument der chemischen Theorie genauer zu untersuchen haben. Das ist bekanntlich der große Einfluß, den Oberflächenverunreinigungen auf den Volta-Effekt haben. Aber das genaue Studium der Wirkung von Oberflächenverunreinigung auf die thermische Emission von Elektronen hat nur geringen Zweifel daran gelassen, daß in diesem Falle der Einfluß wirklich rein physikalisch ist. So reduzieren z. B. ganz kleine Mengen Thorium auf der Oberfläche eines Wolframdrahtes den Wert von b von 54000 (entsprechend reinem Wolfram) auf 32000; das ist beinahe der Wert für reines Thorium**. Caesium hat eine ganz ähnliche Wirkung. Nach unserer Gleichung (4) muß sich derselbe Einfluß beim Volta-Effekt zeigen. Wir verstehen also hieraus die starke Empfindlichkeit des Volta-Effekts gegen Verunreinigungen auf rein physikalischem Wege ohne Hinzunahme von chemischen Umsetzungen. Also stützt auch dieses Argument unsere Gleichung (4) und infolgedessen auch die Annahme, daß F_H nicht gleich Null ist.

§ 2. Bis jetzt ist in den Gleichungen für den Richardson- und den Volta-Effekt nur die Differenz $W_a - W_i$ vorgekommen. Bei anderen

---

* Aus den Beziehungen $W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}$ (n = Dichte der freien Elektronen im Metall) und aus $W_a > W_i$ können wir die Größenordnung von $V_3 - V_4$ berechnen. Wegen der Einzelheiten dieser Berechnung sei auf die vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand hingewiesen (A. Sommerfeld, Naturwissensch. **15**, 829, 1927). Aus den dort angegebenen Daten kann man schließen, daß $W_a - W_i$ ungefähr vom Metall unabhängig ist. Das heißt, daß beide Größen wahrscheinlich denselben Ursprung haben, wie leicht verständlich ist, da ja W_i wesentlich durch die Dichte der freien Elektronen bestimmt ist und W_a die völlige Verdampfung der Elektronen aus dem Metall verhindert. Es scheint aber, daß die quantitative Ausrechnung dieses Bruches nicht sehr leicht ist.

** I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923.

Phänomenen, z. B. beim Peltier-Effekt, scheint es, daß W_i allein maßgebend ist, daß also diese Phänomene durch die Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Metalle gegeben werden, d. h. durch $V_1 - V_2$, das ja nach (3) mit der Differenz der W_i übereinstimmt, und nicht durch $V_3 - V_4$.

Zunächst wird man allerdings meinen, wenn die Kräfte, die ihren Ausdruck in W_{a_1} und W_{a_2} finden, in der Grenzschicht zwischen zwei Metallen existieren, dann sollten sie irgendwie zur Geltung kommen, wenn ein Elektron von einem Metall zum andern übergeht. Aber diese Kräfte kennen wir vom Richardson-Effekt her nur in der Zwischenschicht zwischen Metall und Vakuum, und wir müssen annehmen, daß sie verschwinden, wenn zwei Metalle in elektrischen Kontakt kommen. Das kann man auf folgende Weise zeigen: Nehmen wir an, zwei Metalle werden in einem evakuierten Raume nahe aneinandergebracht, aber ohne sich zu berühren (wie etwa in unserer Figur). Dann kann man durch Hinzufügen einer EMK einen Elektronenstrom zwischen beiden erzeugen, dessen Stärke nicht unendlich groß sein kann, sondern einen bestimmten Sättigungswert hat, der durch die Richardsonsche Formel (5) gegeben ist. Diese obere Grenze wird wesentlich von der Natur der Metalle und der Stromrichtung abhängen und bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich klein sein. Wir haben hier ein charakteristisches Phänomen, welches direkt von den Kräften hervorgebracht wird, von denen gerade die Rede war. Nun bringen wir die Metalle näher und näher aneinander. Das Phänomen ändert sich nicht, bis wirklich elektrische Berührung zwischen ihnen eingetreten ist. Dann aber ist der Sättigungsstrom praktisch unendlich groß und hängt gar nicht von der Richtung ab. Wir müssen daraus schließen, daß die Austrittsarbeiten wirklich verschwunden sind.

Diese Erscheinung bei elektrischer Berührung kann man mit den Beobachtungen von Millikan und Eyring in Beziehung setzen (vgl. die vorangehende Abhandlung B). Denn das Feld F_H muß der Entfernung zwischen den zwei Metallen ungefähr umgekehrt proportional sein, und wenn die Entfernung klein wird, muß F_H schließlich größer werden als das Feld, das jene Autoren hinreichend groß finden „to pull electrons out of the metal". Dieses gerade erwähnte Phänomen kann also als der erste Schritt zum völligen Verschwinden der Austrittsarbeiten angesehen werden.

Wir können die Betrachtungen dieser Arbeit zusammenfassen, indem wir die Kräfte, die auf ein Elektron beim Austritt aus einem Metall wirken, in zwei Klassen einteilen:

1. Die Volta-Kraft F_H im Hohlraum, mit dem ein Metall im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Sie ist einer elektrischen Oberflächen-

ladung äquivalent und hängt stark von der Natur und der Entfernung des umgebenden Materials ab.

2. Diejenigen Kräfte, die ihren mathematischen Ausdruck in W_a finden. Formal sind sie einer Doppelschicht von Ladung im Zwischengebiet Metall-Hohlraum äquivalent. Sie verschwinden, wenn zwei Metalle einander berühren, aber können sonst nur durch sehr hohe äußere Felder beeinflußt werden.

Zum Schluß mag noch bemerkt werden, daß die Folgerungen dieser Arbeit die allgemeine Gültigkeit thermodynamischer Schlüsse haben, denn die Größe W_i kann thermodynamisch als Gibbssches Potential ξ (vgl. Abhandlung A) definiert werden, noch bevor man sich über die spezielle Wahl der Statistik entschieden hat.

Der Verfasser wünscht seinen Dank zu sagen Herrn Professor Sommerfeld für viele anregende und fördernde Diskussionen über die hier behandelten Fragen, und der John Simon Guggenheim Memorial Foundation dafür, daß sie den Aufenthalt in Europa ermöglichte.

Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik.

II. Teil: Thermo-elektrische, galvano-magnetische und thermo-magnetische Vorgänge.

Von **A. Sommerfeld** in München.

(Eingegangen am 31. Dezember 1927.)

Fortsetzung des I. Teiles, dieses Heft S. 1. Daselbst auch Inhaltsübersicht des II. Teiles. Die Numerierung der Paragraphen und Gleichungen schließt unmittelbar an den I. Teil an.

§ 6. Thomson- und Peltier-Effekt, Thermokraft. Wir kehren zum Problem der Elektrizitäts- und Wärmeleitung in einem geraden Drahte (Richtung x-Achse) zurück. In der Volumeneinheit desselben wird pro Zeiteinheit an den Elektronen die elektrische Arbeit geleistet JF; davon wird durch den Energiestrom W fortgeführt der Betrag $\partial W/\partial x$. Die der Volumeneinheit verbleibende Energie ist also

$$Q = JF - \frac{\partial W}{\partial x}. \tag{58}$$

Wir drücken F, welches mit x im allgemeinen variabel ist, durch J, welches konstant ist, nach der ersten Gleichung (47 e) aus. Benutzen wir dabei den Wert (48) für die elektrische Leitfähigkeit σ, so können wir schreiben:

$$F = \frac{J}{\sigma} + 2\,\frac{k}{e}\,\frac{\partial T}{\partial x}\,\frac{V_1}{V_0} + \frac{kT}{e}\,\frac{\partial \log A}{\partial x}. \tag{58a}$$

Dies setzen wir in die zweite Gleichung (47 e) ein und erhalten zunächst

$$W = \frac{16\pi}{3}\,\frac{mG}{h^3}\,(kT)^2 V_1 \left\{\frac{eJ}{\sigma} + k\,\frac{\partial T}{\partial x}\left(2\,\frac{V_1}{V_0} - 3\,\frac{V_2}{V_1}\right)\right\}.$$

Benutzen wir hier abermals Gleichung (48) für σ und außerdem Gleichung (49) für die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$, so können wir schreiben:

$$W = \frac{2kT}{e}\,\frac{V_1}{V_0}\,J - \varkappa\,\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{58b}$$

Einsetzen von (58 a, b) in (58) liefert:

$$Q = \frac{J^2}{\sigma} + J\left(\frac{kT}{e}\,\frac{\partial \log A}{\partial x} - \frac{2kT}{e}\,\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{V_1}{V_0}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\,\frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{59}$$

A. Thomson-Effekt. Wir setzen ein einheitliches, aber ungleichmäßig temperiertes Material voraus. Der erste Term auf der rechten Seite von (59) ist die Joulesche Wärme, der letzte Term die dem be-

trachteten Leiterstück durch Wärmeleitung zugeführte Wärme. Uns interessiert der mittlere Term, dem wir die Form geben

$$-\mu J \frac{\partial T}{\partial x}.$$

μ ist der „Thomson-Koeffizient", auch „spezifische Wärme der Elektrizität" genannt. Nach (59) haben wir

$$\mu = \frac{2kT}{e} \frac{d}{dT} \frac{V_1}{V_0} - \frac{kT}{e} \frac{d \log A}{dT}. \tag{60}$$

a) Unter der (unzutreffenden) Annahme $A \ll 1$ wird V_1/V_0 bei konstantem l nach (22) in erster Näherung gleich 1, also verschwindet das erste Glied der rechten Seite von (60). Im zweiten Gliede wird nach (33)

$$\frac{d \log A}{dT} = -\frac{3}{2} \frac{1}{T} + \frac{d \log n}{dT}.$$

Mithin geht (60) über in

$$\mu = \frac{3}{2} \frac{k}{e} \left(1 - \frac{2}{3} T \frac{d \log n}{dT}\right). \tag{60a}$$

Dies ist der klassische Wert des Thomson-Koeffizienten, wie er von Lorentz abgeleitet wurde. Er ist, verglichen mit der Erfahrung, viel zu groß, sogar größer als die abnorm großen Erfahrungswerte bei Bi, As, Sb.

b) Unter der Annahme $A \gg 1$ wird V_1/V_0 nach (31c) in erster Näherung gleich $\frac{1}{2} u_0 = \frac{1}{2} \log A$; dann aber folgt aus (60)

$$\mu = 0 \quad \text{(erste Näherung)}. \tag{60b}$$

Wir müssen daher wie bei der Wärmeleitung zur zweiten Näherung übergehen:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{u_0}{2} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{1}{u_0^2} + \frac{1}{u_0} \frac{d \log L}{d u_0}\right)\right),$$

$$\mu = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{e} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{u_0} + \frac{d \log L}{d u_0}\right).$$

Nun ist nach (42), (42a) und (48b)

$$u_0 = \frac{m \bar{v}^2}{2kT} = \frac{h^2}{2mkT\lambda^2}, \qquad L(u_0) = l(\bar{v}),$$

$$1 + u_0 \frac{d \log L}{d u_0} = 1 + \frac{\bar{v}}{2} \frac{d \log l}{d \bar{v}} = 1 - \frac{\lambda}{2} \frac{d \log l}{d \lambda} = A, \tag{60'}$$

wo A eine neue Abkürzung bedeutet; also

$$\mu = \frac{2\pi^2}{3} \frac{mk^2 T}{eh^2} \frac{d}{dT} [T \lambda^2 A]. \tag{60c}$$

Wir führen die Differentiation nach T aus und berücksichtigen zum bequemeren Vergleich mit (60a), daß

$$\lambda^2 = \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{2/3}, \quad \text{also} \quad \frac{1}{\lambda^2}\frac{d\lambda^2}{dT} = -\frac{2}{3}\frac{d\log n}{dT}.$$

Dann ergibt sich schließlich:

$$\mu = \frac{2\pi^2}{3}\frac{mk^2T}{eh^2}\lambda^2 A\left\{1 - \frac{2}{3}T\frac{d\log n}{dT} + T\frac{d\log A}{dT}\right\}. \qquad (60\,d)$$

Dieser Wert ist viel kleiner als der klassische Wert aus Gleichung (60a). Das Verhältnis beider wird nämlich, wenn wir vorübergehend zum Vergleich der Größenordnung $A = 1$ nehmen:

$$\frac{\mu}{\mu_{kl}} = \frac{4\pi^2}{9}\frac{mkT}{h^2}\left(\frac{4\pi G}{3n}\right)^{2/3} \sim \frac{1}{100}.$$

Bei der Berechnung des Zahlenwertes $\frac{1}{100}$ wurde $T = 300^0$, $G = 2$ und n gleich der Anzahl der Ag-Atome im $cm^3 = 5{,}9 \cdot 10^{22}$ gesetzt. Damit kommen wir in die richtige Größenordnung der Beobachtungswerte von Borelius* und Gunneson für die Edelmetalle Cu, Ag, Au. Auch die Proportionalität mit T, die unsere Formel (60c) verlangt, bestätigt sich in diesen Beobachtungen bei höheren Temperaturen sehr schön, desgleichen der von unserer Theorie vorausgesagte Temperaturkoeffizient. Ob die Abweichung der Beobachtungswerte von der Proportionalität, die bei tieferen Temperaturen auftritt, mit unserem $\{\}$-Faktor in Gleichung (60d) zusammenhängt, wollen wir nicht entscheiden. Möglicherweise könnte der Faktor A für das im allgemeinen negative Vorzeichen des Thomson-Effekts bei Sn und Pb aufkommen. Nehmen wir z. B. an, daß $l(\bar{v})$ proportional mit $(\bar{v})^\alpha$, also auch proportional mit $\lambda^{-\alpha}$ sei, so wird

$$-\lambda\frac{d\log l}{d\lambda} = \alpha \quad \text{und} \quad A = 1 + \frac{\alpha}{2}.$$

Im allgemeinen wird $\alpha > 0$ sein, da l mit wachsender Elektronengeschwindigkeit zunehmen wird. Ist aber ausnahmsweise das Gegenteil der Fall, wie beim Ramsauer-Effekt, und ist $\alpha > 2$, so könnte A negativ werden.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die Größenordnung des Thomson-Effekts und seine Temperaturabhängigkeit durch die neue Statistik richtig wiedergegeben wird. Die abnormen Werte bei Bi, As, Sb fallen jetzt natürlich heraus. Daß der Thomson-Effekt in erster

* Ann. d. Phys. **65**, 520, 1921.

Näherung, für $T = 0$ auch in höherer Näherung, verschwindet, ist lehrreich und entspricht dem Nernstschen Wärmetheorem.

B. Peltier-Effekt. Wir setzen jetzt voraus, daß unser Leiter zwar durchweg konstante Temperatur besitze, aber aus zwei Teilen verschiedenen Materials, 1 und 2, zusammengesetzt sei. Dann verschwindet das letzte Glied in (59); von dem ersten Gliede, der Jouleschen Wärme, sehen wir auch hier ab. Den mit umgekehrtem Vorzeichen genommenen Faktor von J im zweiten Gliede integrieren wir über die Lötstelle von 1 und 2 und bezeichnen das Integral mit Π; Π bedeutet die Peltierwärme für den Strom Eins, die an der Lötstelle absorbiert wird:

$$\Pi = \frac{kT}{e}\int_1^2 \left(2\,\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{V_1}{V_0} - \frac{\partial \log A}{\partial x}\right) dx. \tag{61}$$

a) Unter der Annahme $A \ll 1$ und $l = \text{const}$ haben wir, wie beim Thomson-Effekt, nach (22) in erster Näherung $V_1/V_0 = 1$; also verschwindet das erste Glied in (61). Das zweite Glied gibt nach (33) wegen $T = \text{const}$

$$\Pi = \frac{kT}{e}\log\frac{n_1}{n_2}. \tag{61a}$$

b) In Wirklichkeit ist $A \gg 1$. Dann haben wir in erster Näherung nach Gleichung (31c)

$$2\,\frac{V_1}{V_0} = \log A,$$

also nach (61)

$$\Pi = 0. \tag{61b}$$

Sodann folgt aus (31c) und (60′) in zweiter Näherung

$$2\,\frac{V_1}{V_0} = \log A + \frac{\pi^2}{3}\,\frac{A}{\log A},$$

also nach (61) und (34)

$$\Pi = \frac{2\pi^2}{3}\,\frac{m(kT)^2}{eh^2}\int_1^2 \frac{\partial}{\partial x}(\lambda^2 A)\,dx$$

oder

$$\Pi = \frac{2\pi^2}{3}\,\frac{m(kT)^2}{eh^2}\{\lambda_2^2 A_2 - \lambda_1^2 A_1\}. \tag{61c}$$

Eine größenordnungsmäßige Abschätzung, bei der $A_1 = A_2 = 1$ gesetzt werden kann, zeigt, daß Π gleich einigen Hundert Mikrovolt wird, was den vorliegenden Beobachtungen an normalen Metallen recht gut entspricht. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit proportional mit T^2, während die klassische Formel (61a) eine solche mit T verlangen würde.

Daß die Antrittsarbeiten W_a der Metalle 1 und 2 in den Peltier-Effekt nicht eingehen, ist von Herrn C. Eckart in der vorangehenden Note bewiesen worden.

C. Thermokraft. Peltier- und Thomson-Effekt liefern bekanntlich die Energie, welche einen über zwei ungleich temperierte Lötstellen fließenden Thermostrom betreibt. Wir wollen aber nicht den Fall der geschlossenen, stromführenden Thermokette betrachten, sondern den der offenen, und deren Potentialdifferenz berechnen. T' und T'' seien die Temperaturen der Lötstellen $1 \to 2$ und $2 \to 1$. Anfang P und Ende Q der Thermokette mögen die gleiche Temperatur T haben und aus dem gleichen Material 1 bestehen. Da wir die Kette als stromlos betrachten, haben wir von der Bedingung $J = 0$, Gleichung (47 e) auszugehen. Wir entnehmen daraus den Wert von F an jeder Stelle der Thermokette und gehen über zu dem Werte des Potentials

$$\Theta = -\int_P^Q F\,dx = -\frac{2k}{e}\int_P^Q \frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x}\,dx - \frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \log A}{\partial x}\,dx. \qquad (62)$$

a) Mit $A \ll 1$ und $l = \text{const}$ wird (vgl. oben) V_1/V_0 gleich 1 und daher das erste Glied der rechten Seite gleich 0, wegen Gleichheit der Temperatur in P und Q. Das zweite Glied liefert wegen (33)

$$\Theta = -\frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \log n}{\partial x}\,dx + \frac{3}{2}\,\frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \log T}{\partial x}\,dx,$$

wo nunmehr das zweite Integral aus dem eben genannten Grunde verschwindet. Eine partielle Integration im ersten Gliede liefert:

$$\Theta = \frac{k}{e}\int_P^Q \log n\,\frac{\partial T}{\partial x}\,dx \qquad (62')$$

Im Medium 1 bzw. 2 sei n gleich n_1 bzw. n_2. Der auf das Medium 2 bezügliche Bestandteil von (62'), von der ersten Lötstelle ($T = T'$) bis zur zweiten ($T = T''$) reichend, läßt sich schreiben

$$\Theta_2 = \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \log n_2\,dT.$$

Der auf das Medium 1 bezügliche Bestandteil, von $P(T = T)$ bis zur ersten Lötstelle $(T = T')$ und von der zweiten $(T = T'')$ bis $Q(T = T)$ reichend, lautet entsprechend geschrieben:

$$\Theta_1 = \frac{k}{e}\int_T^{T'} \log n_1 \, dT + \frac{k}{e}\int_{T''}^{T} \log n_1 \, dT = -\frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \log n_1 \, dT.$$

Infolgedessen ergibt sich als Summe der beiden Bestandteile Θ_1 und Θ_2:

$$\Theta = \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \log \frac{n_2}{n_1} \, dT. \tag{62a}$$

b) Unter der der Wirklichkeit entsprechenden Annahme $A \gg 1$ ergibt sich aus (62) in erster Näherung wegen Gleichung (31c):

$$\left.\begin{aligned} \Theta &= -\frac{k}{e}\int_P^Q \log A \frac{\partial T}{\partial x} \, dx - \frac{k}{e}\int_P^Q T \frac{\partial \log A}{\partial x} \, dx, \\ &= -\frac{k}{e}\int_P^Q \frac{\partial}{\partial x}(T \log A) \, dx = 0. \end{aligned}\right\} \tag{62b}$$

Die zweite Näherung liefert nach Gleichung (31c), (60′) und (34):

$$\Theta = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k}{e}\int_P^Q \frac{A}{\log A}\frac{\partial T}{\partial x} dx = -\frac{2\pi^2}{3}\frac{mk^2}{eh^2}\int_P^Q \lambda^2 A T \frac{\partial T}{\partial x} \, dx.$$

Indem wir ebenso abteilen wie unter a) und die Medien 1 und 2 unterscheiden, erhalten wir:

$$\Theta = \frac{2\pi^2}{3}\frac{mk^2}{eh^2}\int_{T'}^{T''} \{\lambda_1^2 A_1 - \lambda_2^2 A_2\} \, T \, dT. \tag{62c}$$

Zur näheren Diskussion empfiehlt es sich, A gleich 1 zu setzen und die jedenfalls näherungsweise zulässige Annahme zu machen, daß die Elektronenzahlen n_1, n_2, also auch die Wellenlängen λ_1, λ_2 von T unabhängig sind. Dann kann man statt (62a) bzw. (62c) schreiben:

$$\Theta = \frac{k}{e}\log\frac{n_2}{n_1}(T'' - T'), \tag{63a}$$

$$\Theta = \frac{\pi^2}{3}\frac{mk^2}{eh^2}(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)(T''^2 - T'^2). \tag{63c}$$

Die klassische Formel (63a) ist also der Temperaturdifferenz der Lötstellen

$$\vartheta = T'' - T'$$

genau proportional. In Wirklichkeit tritt bekanntlich neben dem linearen ein in ϑ quadratisches Glied auf. Dieses ist in der neuen Formel (63c) tatsächlich enthalten. Denn wir haben

$$T''^2 - T'^2 = (T'' - T')(T'' + T') = \vartheta(2T' + \vartheta).$$

Das Verhältnis der Koeffizienten des quadratischen und des linearen Gliedes ist also nach unserer Formel

$$\frac{1}{2T'} \sim \frac{1}{550} \quad \text{für} \quad T' = 0^0\,\text{C}.$$

Dies stimmt sehr gut mit dem Durchschnitt der Beobachtungen*.

Auch ein Überschlag über die Größe der Thermokraft fällt befriedigend aus. Wir berechnen sie für 1^0 Temperaturdifferenz und für den Nullpunkt der Celsiusskale, setzen also

$$T'' - T' = 1, \quad \frac{T'' + T'}{2} = 273.$$

Als Metall 1 und 2 nehmen wir Na und Ag. Für Ag fanden wir $\lambda = 5{,}3$ Å, ebenso berechnen wir für Na $\lambda = 7{,}1$ Å; mithin $\lambda_1^2 - \lambda_2^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-15}$. Nach (63c) ergibt sich daraufhin

$$\Theta \sim -2 \text{ Mikrovolt}.$$

Der beobachtete Wert ist etwas größer, aber die Größenordnung stimmt.

Eine schwierige Frage ist die nach dem Verhältnis der Thermoreihe zur Voltareihe. Wäre der Volta-Effekt lediglich durch die Differenz der Arbeitsbeträge W_i, Gleichung (54), bestimmt, so würde die Aufeinanderfolge der Metalle in der Voltareihe, ebenso wie nach (63c) die in der Thermoreihe, durch das Vorzeichen von $\lambda_1^2 - \lambda_2^2$ gegeben sein, so daß beide Reihen einander parallel gehen müßten. Das ist bekanntlich nicht der Fall. Aber einerseits kommt im Volta-Effekt zu W_i die überwiegende Größe W_a hinzu [siehe Gleichung (4) in der vorangehenden Arbeit von C. Eckart oder Nr. III der zitierten Note in den Naturwissenschaften]. Andererseits ist Gleichung (63c) nur eine Näherungsformel: in der genaueren Gleichung (62c) kommt die Größe A, d. h. die Geschwindigkeitsabhängigkeit der freien Weglänge vor, die in den Volta-Effekt nicht eingeht. Es scheint nicht unmöglich, daß A in der empfindlichen Differenzformel des Thermo-Effekts nicht gleich 1 gesetzt werden darf, so daß auch hieraus die Unterschiede der beiden Spannungsreihen verständlich werden.

---

* K. Bädecker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Sammlung Wissenschaft, Braunschweig 1911.

Offenbar entspricht die neue Formel, im Gegensatz zur klassischen, dem Nernstschen Wärmetheorem.

Unsere neuen Formeln erfüllen ebenso wie die klassischen (vgl. H. A. Lorentz, l. c.) die von W. Thomson geforderten thermodynamischen Beziehungen. Der erste Hauptsatz verlangt, daß die Energie des Thermoelements durch den Peltier- und Thomson-Effekt gedeckt werde, daß nämlich auf die Elektrizitätsmenge 1 bezogen sei:

$$\Theta + \Pi_{T''} - \Pi_{T'} + \int_{T'}^{T''} (\mu_1 - \mu_2)\, dT = 0.$$

Andererseits verlangt der zweite Hauptsatz bei reversibeln Vorgängen:

$$\frac{\Pi_{T''}}{T''} - \frac{\Pi_{T'}}{T'} + \int_{T'}^{T''} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}\, dT = 0.$$

Beide Gleichungen sind durch unsere Formeln (60c), (61c), (62c) exakt erfüllt. Es zeigt sich also auch hier wieder, daß die oft geäußerten, übrigens schon von Lorentz* widerlegten Bedenken gegen die Anwendung der Thermodynamik auf die thermoelektrischen Erscheinungen gegenstandslos sind.

§ 7. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte. A. Allgemeines über die Wirkung des Magnetfeldes auf die Elektronenbewegung. Die Anordnung** sei die beim Hall-Effekt übliche: eine Metallplatte (xy-Ebene), durch die der Strom fließt (ohne Magnetfeld in der x-Richtung), ein Magnetfeld H senkrecht zur Platte (z-Richtung). Da das Magnetfeld als homogen vorausgesetzt wird, kommt das magnetische Moment der Leitungselektronen für ihre Bewegung nicht in Betracht und ist wie früher nur ihre Ladung zu berücksichtigen.

Bei der mathematischen Formulierung stützen wir uns auf eine Arbeit von R. Gans***, welche die bisher von uns als Vorbild benutzte Lorentzsche Theorie sachgemäß erweitert. Die hier zunächst zu entwickelnden Formeln stimmen wesentlich mit denen von Gans überein.

---

* H. A. Lorentz, Arch. Néerl. **20**, 129, 1885.

** Auf die interessante kreis-symmetrische Anordnung (Corbino-Effekt) gehen wir hier nicht ein. Vgl. dazu O. M. Corbino, Nuovo Cimento **1**, 397, 1911; Rend. Lincei **30**, 7, 1921.

*** Zur Elektronenbewegung in Metallen. Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

Statt (43) haben wir jetzt eine modifizierte Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die wir in der gegenüber (43) erweiterten Form ansetzen:

$$f = f_0 + \xi \chi_1 + \eta \chi_2, \tag{64}$$

f_0 ist die Fermische Verteilung; sie hängt nur von $v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ ab. Dasselbe gilt näherungsweise von den sogleich zu bestimmenden zusätzlichen Bestandteilen χ_1 und χ_2.

Statt (44) gilt jetzt:

$$\left(\frac{e}{m} F_x + \frac{e}{m} H \eta\right) \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{e}{m} F_y - \frac{e}{m} H \xi\right) \frac{\partial f}{\partial \eta} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} = b - a. \tag{65}$$

Wir führen also neben der elektrischen Feldstärke F_x in der x-Richtung des Hauptstromes eine dazu senkrechte Feldstärke F_y ein; außerdem berücksichtigen wir neben der Kraft elektrischen Ursprungs eF diejenige magnetischen Ursprungs $e[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]$. Unter b und a verstehen wir wie früher die Menge der Elektronen, die pro Raum- und Zeiteinheit dem betrachteten Geschwindigkeitsbereich durch die Zusammenstöße mit den Metallatomen hinzugefügt oder entzogen werden. Die Ausrechnung von $b - a$ (vgl. Lorentz bzw. Gans) auf Grund des Ansatzes (64) liefert ähnlich wie in (44a):

$$b - a = -\frac{v}{l} (\xi \chi_1 + \eta \chi_2). \tag{65a}$$

Hier ist l wieder die freie Weglänge der Elektronen, in dem als ruhend vorausgesetzten Gitter der Metallatome. Setzt man dies in (65) ein und schreibt linker Hand in den von H freien Gliedern f_0 statt f (in den mit H multiplizierten Gliedern wird, um größeren Feldstärken H Rechnung zu tragen, der vollständigere Ausdruck (64) für f benutzt), so erhält man nach einfachen Reduktionen die folgenden Bestimmungsgleichungen für χ_1 und χ_2:

$$\left.\begin{aligned} \chi_1 - \frac{\mu l}{v} \chi_2 &= -\frac{l}{v} f_1, \\ \chi_2 + \frac{\mu l}{v} \chi_1 &= -\frac{l}{v} f_2 \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \frac{e}{m} H, \\ f_1 &= \frac{e}{m} F_x \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x}, \\ f_2 &= \frac{e}{m} F_y \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{66a}$$

Aus (66) berechnet man

$$\chi_1 = -\frac{l}{v}\frac{f_1 + \frac{\mu l}{v} f_2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}, \quad \chi_2 = -\frac{l}{v}\frac{f_2 - \frac{\mu l}{v} f_1}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}. \tag{67}$$

Nunmehr kann man die elektrische und thermische Strömung in der x- und y-Richtung ähnlich wie in (46) und bei gleicher Bedeutung von $d\omega$, $d\Omega$ wie dort anschreiben:

$$\left.\begin{aligned} J_x &= e\int \xi f\, d\omega = \frac{e}{3}\int v^2 \chi_1\, d\Omega, \\ J_y &= e\int \eta f\, d\omega = \frac{e}{3}\int v^2 \chi_2\, d\Omega, \\ W_x &= \frac{m}{2}\int \xi v^2 f\, d\omega = \frac{m}{6}\int v^4 \chi_1\, d\Omega, \\ W_y &= \frac{m}{2}\int \eta v^2 f\, d\omega = \frac{m}{6}\int v^4 \chi_2\, d\Omega. \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

B. Hall-Effekt, Widerstandsänderung im Magnetfeld. Wir beschäftigen uns nur mit dem isothermen Hall-Effekt, setzen also unsere Platte als gleichtemperiert voraus nicht nur in der x-, sondern auch in der y-Richtung*. Da sie überdies aus einheitlichem Material bestehen soll, so wird

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial y} = 0.$$

Mit dem Werte von $d\Omega$ aus (17 b) und nach Ausführung einer partiellen Integration ergibt sich aus (68):

$$\left.\begin{aligned} J_x &= \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 m^2 G}{h^3}(F_x K_2 + \mu F_y K_1), \\ J_y &= \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 m^2 G}{h^3}(F_y K_2 - \mu F_x K_1). \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

K_1, K_2 bedeuten die folgenden Integrale:

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l^2 v}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv, \\ K_2 &= \int_0^\infty f_0 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l v^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) dv. \end{aligned}\right\} \tag{69 a}$$

* Durch diese Annahme wird der mit dem Hall-Effekt im allgemeinen verknüpfte Ettingshausen-Effekt (transversale Temperaturdifferenz) ausgeschaltet.

Bei der Anordnung des Hall-Effektes ist $J_y = 0$, also nach der zweiten Gleichung (69)

$$F_y = \mu F_x \frac{K_1}{K_2} = \frac{\mu}{\sigma} \frac{K_1}{K_2} J_x, \tag{70}$$

unter σ die Leitfähigkeit verstanden, die durch Anwesenheit des Feldes H bereits modifiziert ist. Bedeutet σ_0 die Leitfähigkeit für $H = 0$ (also $\mu = 0$), so folgt aus der ersten Gleichung (69), wenn man mit H_1, H_2 die Werte von K_1, K_2 für $H = 0$ bezeichnet,

$$\sigma_0 = \left(\frac{J_x}{F_x}\right)_{H=0} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 m^2 G}{h^3} H_2$$

und entsprechend aus (69) und (70):

$$\sigma = \left(\frac{J_x}{F_x}\right)_H = \sigma_0 \frac{K_2^2 + \mu^2 K_1^2}{K_2 H_2},$$

wofür wir bequemer schreiben können:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{K_2}{H_2}\left(1 + \mu^2 \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2\right). \tag{70a}$$

Die Hallkonstante R ist definiert durch

$$R = \frac{F_y}{J_x H}.$$

Hierfür findet man aus (70) mit Rücksicht auf die Bedeutung von μ in (66a):

$$R = \frac{e}{m} \frac{1}{\sigma} \frac{K_1}{K_2}. \tag{71}$$

Für sehr schwache Magnetfelder ($\mu = 0$, $K_1 = H_1$, $K_2 = H_2$) haben wir also

$$R_0 = \frac{e}{m} \frac{1}{\sigma_0} \frac{H_1}{H_2}. \tag{71a}$$

Wir berechnen R_0 für die beiden Grenzfälle $A \ll 1$ und $A \gg 1$.

a) $A \ll 1$. Setzen wir in (69a) $\mu = 0$ und $l = \text{const}$, so folgt nach Definition der Integrale U_ϱ in (21)

$$\left.\begin{aligned} H_1 &= l^2 \sqrt{\frac{kT}{2m}} \int_0^\infty f_0 u^{-1/2} du = l^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} U_{-1/2} \\ H_2 &= l \frac{2kT}{m} \int_0^\infty f_0 du = l \frac{2kT}{m} U_0 \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

also nach (22)

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{l}{2}\sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}.$$

Setzen wir dies und den Wert von σ_0 aus (48a) in (71a) ein, so entsteht in Übereinstimmung mit der klassischen Theorie:

$$R_0 = \frac{3\pi}{8en}. \tag{72a}$$

b) $A \gg 1$. Indem wir statt H_1 und H_2 sogleich die allgemeineren Integrale K_1 und K_2 betrachten und wieder die Integrations-Variable $u = \frac{mv^2}{2kT}$ einführen, schreiben wir zusammenfassend:

$$K_i = \int_0^\infty \frac{du}{\frac{1}{A}e^u + 1}\,\frac{d\varphi(u)}{du}. \tag{73}$$

Dabei ist

$$\varphi(u) = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\,\frac{l^2\sqrt{u}}{1 + \frac{w}{u}l^2}\cdots \text{ in } K_1 \tag{73a}$$

bzw.

$$\varphi(u) = \frac{2kT}{m}\,\frac{lu}{1 + \frac{w}{u}l^2}\cdots \text{ in } K_2 \tag{73b}$$

mit der Abkürzung [vgl. auch (66a)]:

$$w = \frac{m\mu^2}{2kT} = \frac{e^2H^2}{2mkT}. \tag{73c}$$

Nach (23a) wird in erster Näherung:

$$K_i = \varphi(u_0)\ldots\ u_0 = \log A, \tag{74}$$

also nach (73a, b):

$$\frac{K_1}{K_2} = l(\bar{v})\sqrt{\frac{m}{2kTu_0}} \text{ und zugleich } \frac{H_1}{H_2} = \frac{K_1}{K_2}, \tag{74a}$$

da ja das in w enthaltene Magnetfeld H aus dem Quotienten K_1/K_2 herausgefallen ist.

Indem wir den so gefundenen Wert von H_1/H_2 in (71a) einsetzen und den Wert von σ_0 aus (48c) benutzen, kommt zunächst

$$R_0 = \frac{3h}{8\pi e}\,\frac{1}{\sqrt{2mkT\log A}}\left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{2/3}.$$

Drücken wir aber log A nach (34) aus, so vereinfacht sich dies mit $G = 2$ zu

$$R_0 = \frac{3}{8\pi e}\frac{8\pi}{3n} = \frac{1}{en}. \tag{72b}$$

Der neue Wert (72b) weicht also von dem klassischen (72a) nur unbeträchtlich ab, nämlich nur um den Zahlenfaktor

$$\frac{8}{3\pi} = 0{,}85.$$

Insbesondere ist auch in der neuen Theorie das Vorzeichen des Hall-Effektes einheitlich und demjenigen von Wismut entsprechend*.

Was sodann die Abhängigkeit der Hall-Konstanten vom Magnetfeld betrifft, so hängt diese zusammen mit der Änderung der Leitfähigkeit durch das Magnetfeld (vgl. Wismut-Spirale). Wir haben nämlich nach (71) und (71a)

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma}\cdot\frac{K_1}{K_2}\frac{H_2}{H_1}. \tag{75}$$

Der klassische Fall $A \ll 1$ ist von Gans l. c. behandelt worden; er führt zu ziemlich umständlichen Formeln, die mit den Messungen von Gans im Widerspruch stehen. Wir beschränken uns daher auf den anderen Grenzfall $A \gg 1$, und zwar zunächst in erster Näherung.

Hier wird, da K_1/K_2 gleich H_1/H_2 war, der Faktor von σ_0/σ auf der rechten Seite von (75) gleich 1. Wir behaupten aber weiter, daß in derselben ersten Näherung gelte:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma} = 1. \tag{76}$$

Wir brauchen zum Beweis nur die auf der rechten Seite von (70a) vorkommenden Faktoren auszurechnen:

$$1 + \mu^2\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2 = 1 + \frac{w}{u_0}\overline{l^2(v)} \ldots \text{ nach (74a) und 73c)}$$

$$\frac{K_2}{H_2} = \frac{1}{1 + \frac{w}{u_0}\overline{l^2(v)}} \cdots \text{ nach (74) und (73b).}$$

In erster Näherung ist also die magnetische Widerstandsänderung gleich Null und ist der Hall-Koeffizient unabhängig

* Versuche von Steinberg und Bädecker scheinen zu fordern (vgl. Bädecker, l. c., Sammlung Wissenschaft, S. 104), daß das Produkt aus Hall-Koeffizient und Leitfähigkeit von der Elektronenzahl n unabhängig wird. Dies ist nach den klassischen Formeln der Fall, wenn man l konstant setzt; nach unseren neuen Formeln würde es heißen, daß $l(\bar{v})$ proportional mit $\bar{v}$, also auch mit $n^{1/3}$, wäre.

von der Stärke des Magnetfeldes. Dieses Resultat befindet sich in vollkommener Harmonie mit unseren Ergebnissen bei der Wärmeleitung, dem Thomson-Effekt usw. Eine magnetische Änderung der Leitfähigkeit, soweit sie von freien Elektronen getragen wird, tritt erst in zweiter Näherung auf, also nur Hand in Hand mit einem Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme und in Abhängigkeit von der Temperatur; insbesondere wäre sie für $T = 0$ in jeder Näherung gleich Null. Während der Hall-Effekt selbst ein Effekt erster Ordnung ist, sind die Änderung des Hall-Effektes mit dem Magnetfelde und die zugehörige magnetische Widerstandsänderung Effekte zweiter Ordnung.

Die starke Widerstandsänderung von Wismut im Magnetfeld wird, ebenso wie die anderen anomal großen Effekte bei Wismut, Antimon usw., offenbar strukturell bedingt, d. h. sie sind keine reinen Elektronen-Effekte.

Man kann zu einer *zweiten Näherung* fortschreiten, indem man die Gleichung (74) durch das Glied $2c_2\varphi''(u_0)$, Gleichung (27a), ergänzt. Die Rechnung wird etwas umständlich, wenn man dabei die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit berücksichtigt. Vernachlässigt man diese sowie höhere Potenzen der kleinen Größe w, so ergibt sich

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{\pi^2 w l^2}{12 u_0^3}.$$

Mithin wird die relative Leitfähigkeitsänderung ($\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ gesetzt) in zweiter Näherung:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -\frac{\pi^2}{12}\frac{w l^2}{u_0^3}. \tag{77}$$

Ersetzt man w durch seinen Wert (73c), entnimmt $u_0 = \log A$ aus (34) und geht von der Leitfähigkeit σ zum spezifischen Widerstand $\varrho = 1/\sigma$ über, so kommt

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0} = +\frac{\pi^2}{3}(e\, m l\, kT\, H)^2\left(\frac{\lambda}{h}\right)^6 = B H^2. \tag{77a}$$

Berechnet man den Koeffizienten B z. B. im Falle von Ag, so findet man $B = 1{,}2 \cdot 10^{-17}$. Dieser Wert ist um vier Zehnerpotenzen kleiner als der Beobachtungswert. Wir möchten daher annehmen, daß in diesem Falle die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit wesentlich in Betracht kommt und das hier berücksichtigte Glied übertrifft. Dasselbe würde von der Änderung der Hall-Konstanten mit dem Magnetfeld gelten.

Was die Temperaturabhängigkeit von (77a) betrifft, so hat man zu berücksichtigen, daß nach Ausweis der elektrischen Leitfähigkeit die freie Weglänge l umgekehrt proportional mit T, und bei tiefen Temperaturen sogar umgekehrt proportional mit einer höheren Potenz von T geht; die in (77a) zum Ausdruck gebrachte explizite Temperaturabhängigkeit wird dadurch aufgehoben bzw. umgekehrt. Dies hat man zu beachten, wenn man unsere Formel mit neueren Ergebnissen von Kapitza* über Wismut vergleichen will.

C. Nernst-Effekt. Wir setzen einen primären Wärmestrom W_x voraus und nehmen dementsprechend $\partial T/\partial x \neq 0$. Dagegen wollen wir auch jetzt $\partial T/\partial y = 0$ voraussetzen als Analogon zu dem unter B betrachteten „isothermen" Hall-Effekt**. Gefragt wird nach dem transversalen elektrischen Felde F_y. Dies erhalten wir, indem wir

$$J_x = J_y = 0 \tag{78}$$

setzen. Wir berechnen J_x und J_y aus (68) ähnlich wie in (69), haben aber zu berücksichtigen, daß jetzt in dem Ausdruck für f_1, Gleichung (66a)

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{df_0}{dT}\frac{\partial T}{\partial x}$$

von Null verschieden ist. Infolgedessen treten in J_x und J_y zwei neue Integrale auf:

$$K_3 = \int_0^\infty f_0 \frac{l^2 v^3 dv}{1 + \frac{\mu^2}{v^2} l^2}, \qquad K_4 = \int_0^\infty f_0 \frac{l v^3 dv}{1 + \frac{\mu^2}{v^2} l^2}, \tag{79}$$

deren Ableitungen nach T wir K_3' und K_4' nennen. Wir finden so aus (68)

$$J_x = \frac{4\pi}{3} e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{e}{m} F_x K_2 + \mu \frac{e}{m} F_y K_1 - \frac{\partial T}{\partial x} K_4'\right),$$

$$J_y = \frac{4\pi}{3} e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{e}{m} F_y K_2 - \mu \frac{e}{m} F_x K_1 + \mu \frac{\partial T}{\partial x} K_3'\right).$$

Indem wir wegen (78) die Klammern gleich Null setzen, erhalten wir zwei lineare Gleichungen für F_x und F_y, aus denen folgt:

$$\frac{e}{m} F_y = \mu \frac{K_1 K_4' - K_2 K_3'}{K_2^2 + \mu^2 K_1^2} \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{80}$$

---

* P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. **115**, 658, 1927.

** Damit ist der sog. Leduc-Effekt theoretisch ausgeschaltet.

Man definiert die Konstante Q des Nernst-Effekts durch die Gleichung

$$F_y = Q H \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Aus (80) folgt daraufhin wegen $\mu = \frac{e}{m} H$, Gleichung (66a):

$$Q = \frac{K_1 K_4' - K_2 K_3'}{K_2^2 + \mu^2 K_1^2}.$$

Für kleine Felder ($\mu = 0$) schreiben wir $Q = Q_0$ und im Anschluß an früheres $K_i = H_i$. Also

$$Q_0 = \frac{H_1 H_4' - H_2 H_3'}{H_2^2}. \tag{81}$$

Bei der Ausrechnung wollen wir uns (auch im Falle $A > 1$) auf die Annahme eines konstanten l beschränken.

Während alsdann H_1 und H_2 durch (72) erklärt sind, werden H_3 und H_4 nach (79) bei Einführung der Integrationsvariabeln $u = mv^2/2kT$ gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} H_3 &= l^2 \int_0^\infty f_0 v^2 dv = \frac{l^2}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\,du}{\frac{1}{A}e^u + 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} l^2 \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} U_{1/2}, \\ H_4 &= l \int_0^\infty f_0 v^3 dv = \frac{l}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty \frac{u\,du}{\frac{1}{A}e^u + 1} = \frac{l}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 U_1. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

Wir unterscheiden wieder die beiden Fälle

$$A \ll 1 \quad \text{und} \quad A \gg 1.$$

a) $A \ll 1$. Nach (22) und (33) wird

$$U_{-1/2} = U_0 = U_{1/2} = U_1 = A = \frac{n h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}}.$$

Aus (72) und (82) folgt daher

$$H_1 = \frac{l^2 n}{4\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3 \frac{m}{kT}, \quad H_2 = \frac{l n}{\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}},$$

$$H_3 = \frac{l^2 n}{4\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3, \quad H_4 = \frac{l n}{\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

$$H_3' = \frac{l^2}{4\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3 \frac{dn}{dT}, \quad H_4' = \frac{l n}{2\pi}\left(\frac{h}{m}\right)^3 \sqrt{\frac{k}{2\pi m T}}\left(1 + \frac{2T}{n}\frac{dn}{dT}\right).$$

Einsetzen in (81) liefert

$$Q_0 = \frac{\pi}{4} \frac{lk}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{83a}$$

als klassischen Wert des „isothermen" Nernst-Koeffizienten*.

b) $A \gg 1$. Nach (29) und (30) ist in erster Näherung

$$U_{1/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2}, \quad U_1 = \frac{1}{2} (\log A)^2,$$

also nach (82)

$$H_3 = \frac{l^2}{3} \left(\frac{2kT \log A}{m}\right)^{3/2}, \quad H_4 = \frac{l}{4} \left(\frac{2kT \log A}{m}\right)^2.$$

Berücksichtigt man also (34), so wird

$$H_3 = \frac{l^2}{3} \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^3, \qquad H_4 = \frac{l}{4} \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^4,$$

$$H_3' = l^2 \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2 \frac{d\lambda}{dT}, \quad H_4' = l \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^3 \frac{d\lambda}{dT}.$$

Ebenso ergibt sich aus (72) in erster Näherung

$$H_1 = l^2 \frac{h}{m\lambda}, \qquad H_2 = l \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2.$$

Setzt man dies in Gleichung (81) ein, so verschwindet der Nernst-Effekt in erster Näherung.

Auch in zweiter Näherung behalten H_3 und H_3' die angegebenen Werte. Andererseits wird in zweiter Näherung

$$H_4 = \frac{l}{4} \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^4 \left[1 + \frac{1}{6} (2\pi mkT)^2 \left(\frac{\lambda}{h}\right)^4\right],$$

$$H_4' = l \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^3 \frac{d\lambda}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{lk^2T}{m^2}.$$

Für H_1, H_2 können wir die obigen ersten Näherungen benutzen; aus (81) folgt daraufhin

$$Q_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 mlk^2T. \tag{83b}$$

Dieser Wert ist rund 1000mal kleiner als der klassische Wert in (83a) und rund 5mal kleiner als die Beobachtungswerte** bei Ag und Cu. Der Grund für letzteres könnte, ebenso wie bei der magnetischen Widerstandsänderung, im Konstantsetzen der freien Weglänge liegen.

---

* Vgl. H. Zahn, Phys. ZS. **15**, 663, 1914, wo allerdings nicht der isotherme, sondern der adiabatische Nernst-Koeffizient berechnet wird; dies erklärt die (nicht wesentliche) Differenz in den Zahlenfaktoren.

** K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen. Sammlung Vieweg, Heft 62 S. 89. Braunschweig 1922.

§ 8. Kritische Schlußbemerkungen. Die vorstehende Theorie bedarf nach verschiedenen Richtungen der Verbesserung und Ergänzung.

Vor allem ist der Begriff der freien Weglänge zu vertiefen mit Rücksicht auf die thermische Bewegung der Metallatome und die Zusammenstöße der Elektronen untereinander. Diejenigen Ergebnisse, welche die freie Weglänge enthalten, scheinen daher in höherem Grade zweifelhaft als diejenigen, in denen sie gar nicht vorkommt (die Richardsonsche Formel, der Volta-Effekt) oder diejenigen, aus denen sie nachträglich herausgefallen ist (Wiedemann-Franzsches Gesetz). Am bedenklichsten wird man gerade der einfachsten und fundamentalsten Folgerung betreffend das elektrische Leitvermögen gegenüberstehen, dessen Temperaturabhängigkeit von unserer Theorie in ihrer jetzigen Form nicht wiedergegeben wird. Die physikalische Verfeinerung des Begriffs der freien Weglänge müßte sich wohl auf die Wellenmechanik stützen und die Streuung der de Brogliewellen an den Metallatomen (im Gitter des festen Metalls oder in der Schmelze) verfolgen*.

Ebensowenig wie die freie Weglänge wird die Austrittsarbeit W_a und die Elektronenzahl n von unserer Theorie erfaßt. Eine vertiefte Behandlung müßte auch diese in ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit erklären. Dazu wäre es nötig, auf die Eigenschaften der Metallatome viel näher einzugehen, als es hier geschehen. Wie in der Inhaltsübersicht bemerkt, war es unsere Absicht, keine neue Theorie zu geben, sondern die Hypothesen der alten Theorie nach der neuen Statistik durchzurechnen, was erfreulicherweise bei ganz beliebiger Geschwindigkeitsabhängigkeit der freien Weglänge gelingt. Eine wirkliche numerische Theorie des Volta-Effekts und der Voltaschen Spannungsreihe z. B. würde erst dann gewonnen sein, wenn man die hier eingehende Austrittsarbeit W_a theoretisch berechnen könnte. Von einer solchen vollständigen Theorie sind wir noch weit entfernt. Wir mußten uns hier damit begnügen, die Größenordnung der Effekte in vielen Fällen richtig zu treffen und einen neuen Weg aus den alten Schwierigkeiten zu zeigen.

* W. Heitler hat (ZS. f. Phys. **44**, 161, 1927) als Vorbereitung dazu die Eigenfunktionen eines Elektrons im Metallgitter (bei thermisch unbeweglichen und kugelförmig starren Atomen) abgeschätzt. Er findet, daß das Spektrum dieser Eigenfunktionen, welches unserer Verteilungsfunktion f entspricht, nach der Abszissenachse der Wellenlänge aufgetragen, kleine Schwankungen von der Periode des Atomabstandes a zeigen müßte.

Über eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen. I.

Prinzip und Begründung der Methode.

Von **H. Bartels** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

Es wird eine Methode angegeben, die die Möglichkeit bietet, das „Nullelektronenkriterium", welches Hertz bei seiner Differentialmethode zur Messung von Anregungspotentialen eingeführt hat, außer für Anregungsspannungen auch zur Messung von Ionisierungsspannungen zu verwerten. Es werden dadurch auch für die Messung von Ionisierungspotentialen die gleichen Vorteile nutzbar gemacht, die die Einführung dieses Kriteriums für die Messung von Anregungsspannungen zur Folge gehabt hat.

§ 1. Die Problemstellung. Es gibt nur zwei Möglichkeiten zur Festlegung von Anregungsspannungen. Man muß entweder den durch die Strahlung ausgelösten sekundären Elektronenstrom oder die Geschwindigkeitsverluste der stoßenden Elektronen untersuchen. Von allen Methoden, die nach dem zweiten Prinzip arbeiten, ist die von Hertz angegebene Differentialmethode * am empfindlichsten. Sie mißt vor allen Dingen alle Anregungspotentiale — auch die höheren — mit annähernd gleicher Empfindlichkeit und hat ein verhältnismäßig großes Auflösungsvermögen. Die Vorzüge dieser Methode sind dadurch bedingt, daß als Kriterium für das Durchlaufen einer Anregungsspannung das Auftreten von Elektronen sehr kleiner Geschwindigkeit (im folgenden mit Nullelektronen bezeichnet) benutzt wird. Dies Kriterium hat die Eigentümlichkeit, sehr bald nach dem Überschreiten der Anregungsspannung wieder zu verschwinden, um dann erst bei Erreichen der nächsten Anregungsspannung erneut aufzutreten.

Wesentlich ungünstiger arbeiten die Methoden, die zur Messung von Ionisierungsspannungen dienen. Hier wird fast ausschließlich das Auftreten positiver Ionen als Kriterium für das Durchlaufen der Ionisierungsspannung verwertet, also ein Kriterium, das, nachdem die unterste Ionisierungsspannung durchlaufen ist, nicht wieder verschwindet. Sind mehrere Ionisierungsspannungen vorhanden, so kennzeichnen sich alle auf die unterste folgenden, sofern sie überhaupt in

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 304, 1923.

Erscheinung treten, als Knicke in der Ionenstrom-Spannungskurve. Diese Knicke sind erfahrungsgemäß stets sehr flach und bei weitem nicht so genau festzulegen, wie etwa die Anregungsmaxima nach der Hertzschen Differentialmethode. Es ist im allgemeinen auf diesem Wege auch nicht möglich, benachbarte Ionisierungsspannungen annähernd in gleichem Maße zu trennen, wie etwa Anregungsstufen mit der Hertzschen Methode. Mit anderen Worten also: Diese Methoden sind wegen des Nichtverschwindens des Ionisationskriteriums noch mit all den Schwierigkeiten belastet, die für die Messungen der Anregungsspannungen durch das Hertzsche Nullelektronenkriterium im wesentlichen überwunden wurden. Man darf also erwarten, daß sich die Grenzen, die der Messung von Ionisierungspotentialen durch diese Schwierigkeiten gesteckt sind, wesentlich erweitern lassen, wenn es gelingt, das Hertzsche Nullelektronenkriterium auch für die Messung von Ionisierungspotentialen nutzbar zu machen.

Daß diese Möglichkeit im Prinzip besteht, lehrt sofort eine kurze Betrachtung: Es sei, um den Begriff etwas schärfer zu fassen, unter Nullelektron ein Elektron verstanden, dessen Voltgeschwindigkeit kleiner ist als eine bestimmte vorgegebene sehr kleine Spannung V'. Dann bilden sich, solange die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen zwischen der Ionisierungsspannung V_j und $V_j + V'$ liegt, bei jedem Ionisierungsakt stets zwei Nullelektronen. Dagegen hängt die Zahl der Nullelektronen, die bei Stößen jenseits dieses Bereichs gebildet werden, von dem Gesetz ab, nach dem sich die Überschußenergie nach dem Stoß auf die beiden Elektronen verteilt. Auf jeden Fall kann sich aber nur ein Nullelektron pro Ionisationsakt bei Voltgeschwindigkeiten bilden, die größer sind als $V_j + 2V'$. Das Auftreten von zwei Nullelektronen ist also in ähnlicher Weise ein Kriterium für das Durchlaufen einer Ionisierungsspannung, wie es das Auftreten eines Nullelektrons bei dem Durchlaufen einer Anregung ist. Wie bei der Anregung verschwindet auch dies Ionisationskriterium unmittelbar nach Durchlaufen der kritischen Spannung, um erst wieder bei der nächsthöheren Ionisierungsspannung aufzutreten.

Die Hertzsche Differentialmethode läßt eine Verwertung dieses Kriteriums für die Messung von Ionisierungsspannungen nicht zu. Das Gegenfeld zwischen Gitter und Auffangplatte zieht nach Durchlaufen des Ionisierungspotentials einen so starken Ionenstrom auf die Platte, daß alle anderen Effekte verdeckt werden. Es handelt sich also darum, eine Methode anzugeben, die die Verwertung des Nullelektronenkriteriums für die Messung, sowohl der Anregungs- als auch der Ionisierungspotentiale gestattet.

In der vorliegenden Arbeit soll das Prinzip einer derartigen Methode erläutert und begründet werden.

§ 2. Das Prinzip und Begründung der Methode. Die vom Glühdraht D emittierten Elektronen treten, nachdem sie die zwischen Glühdraht und Netz (siehe Fig. 1)* angelegte Potentialdifferenz V durchlaufen haben, durch ein Gitter in den von einem Zylinder Z allseitig umschlossenen Stoßraum ein. Im Stoßraum befindet sich ein Auffänger A, der gegen Z isoliert ist. Zwischen Z und A werden die Elektronen durch eine kleine konstante Zusatzspannung V' weiterbeschleunigt. Gemessen wird der Strom, der von A durch das Galvanometer G abfließt, als Funktion von V. Um die Darstellung des Meßprinzips möglichst wenig zu komplizieren, sollen zunächst einige vereinfachende Annahmen eingeführt werden: Zwischen Glühdraht und Netz sollen keine Zusammenstöße stattfinden, die Elektronen sollen alle gerade die Geschwindigkeit haben, die der gemessenen Spannung V entspricht, und endlich soll die Zahl der in den Stoßraum eintretenden Elektronen von der beschleunigenden Spannung nicht abhängen.

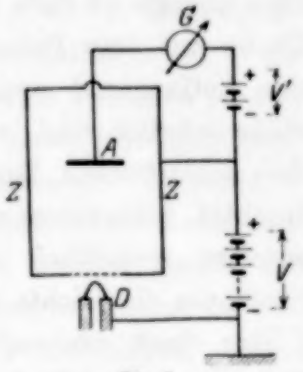


Fig. 1.
Schema der Anordnung.

Lage und Größe des Auffängers A sind so gewählt, daß jedes Elektron im Stoßraum, dessen Geschwindigkeit ausreicht, um die Zusatzspannung zwischen Zylinder und Auffänger zu überwinden, mit übergroßer Wahrscheinlichkeit an den Zylinder statt an den Auffänger geht. Daß sich diese Forderung durch passende Wahl des Gasdruckes und der Entfernung zwischen A und dem Gitter, sowie durch entsprechende Dimensionierung des Auffängers A selber, wenigstens annähernd erfüllen läßt, zeigen die Gesetzmäßigkeiten, die Hertz** für die Diffusion von Elektronen in Gasen abgeleitet hat***. Unelastische Zusammenstöße können erst dann stattfinden, wenn $V + V'$ größer ist als die tiefste Anregungsspannung V_a. Der Bereich, in dem diese unelastischen Zusammenstöße möglich sind,

* Die Zeichnung ist schematisch zu verstehen. Bei den Versuchen war der Auffänger nicht als Platte, sondern als kleines Drahtgestell ausgebildet.

** G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

*** Daß zur Erfüllung der obigen Forderung hier gerade die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion ausgenutzt werden, ist für die Methode von sekundärer Bedeutung. Es gibt auch andere Wege, diese Bedingung zu erfüllen. Ein Ausbau der Methode in dieser Richtung ist in Angriff genommen.

wird begrenzt durch die Oberfläche des Auffängers A einerseits und andererseits durch die Potentialfläche, die dem Potentialwert V_a entspricht. Solange diese Potentialfläche zwischen A und Z liegt, können Elektronen, die in dem Raum zwischen Potentialfäche und A durch unelastische Zusammenstöße ihre Energie verlieren, nicht mehr auf die Wand Z des Stoßraumes diffundieren, weil ihre Überschußenergie nicht ausreicht, um die Potentialdifferenz zwischen dem Stoßort und der Wand Z zu überwinden, denn ihre Energie ist stets schon an der zwischen A und Z liegenden Potentialfläche mit dem Potentialwert V_a verbraucht. Sie müssen also alle an den Auffänger A wandern. Der Raum, in dem unelastische Zusammenstöße möglich sind, vergrößert sich stetig, bis $V = V_a$ wird. Die Zahl der unelastischen Zusammenstöße wächst aber, als Funktion von V betrachtet, keineswegs etwa proportional zur Vergrößerung dieses Raumes, sondern wesentlich schneller, weil infolge der Diffusionsvorgänge im Stoßraum die Dichte der Elektronen in der Richtung vom Auffänger zum Gitter stark zunimmt. Es wird also der Strom, der von A über das Galvanometer abfließt, zwischen $V = V_a - V'$ und $V = V_a$ außerordentlich stark anwachsen. Sowie jedoch V größer als V_a wird, ist die Überschußenergie der Elektronen, die im Stoßraum unelastische Zusammenstöße erleiden, wieder so groß, daß sie an die Wandungen Z des Stoßraumes diffundieren können. Infolge der durch die Diffusion geschaffenen Verteilung der Elektronendichte wird jetzt auch die Mehrzahl der Elektronen, die ihre Energie durch einen unelastischen Zusammenstoß verloren haben, den Auffänger A nicht mehr erreichen. Der Strom, der im Galvanometer gemessen wird, wird also für $V = V_a$ ein scharfes Maximum haben. Ist V_b das nächsthöhere Anregungspotential, so wird der Strom bei $V_b - V'$ wieder anwachsen bis zu einem zweiten Maximum bei $V = V_b$. Dies Spiel wiederholt sich bei jeder weiteren Anregungsspannung.

Beim Durchlaufen einer Ionisierungsspannung V_j liegen die Verhältnisse komplizierter. Bei jedem Ionisierungsakt entstehen außer dem positiven Ion zwei freie Elektronen. Die kinetische Energie der Elektronen ist ihrer Summe nach gegeben durch die Überschußenergie des stoßenden Elektrons. Diese Überschußenergie wird sich in irgend einer Weise auf die beiden Elektronen verteilen. Die kinetische Energie des Ions ist durch seine Temperaturgeschwindigkeit bestimmt. Solange V zwischen $V_j - V'$ und V_j liegt, entstehen bei jedem Stoß zwei Elektronen, deren Geschwindigkeit so klein ist, daß sie auf jeden Fall infolge der Feldverhältnisse auf den Auffänger getrieben werden. Das entstehende Ion

kann ebenfalls des Feldes wegen den Auffänger nicht erreichen* und muß an die Zylinderwandung gehen. Sowie jedoch V den Wert V_j überschreitet, wird ein mit $V - V_j$ sehr rasch wachsender Bruchteil der Ionisationen derart verlaufen, daß mindestens ein Elektron nach der Ionisation soviel Energie hat, daß es an den Zylinder diffundieren kann.

Um das einzusehen, geht man am einfachsten von der Fiktion aus, daß die Überschußenergie stets zu gleichen Teilen unter die beiden Elektronen verteilt wird. Es sei $V = V_j + \varepsilon$ und ε — die Überschußenergie — sei kleiner als V'. Dann liegt die Potentialfläche $V_a + 2\,\varepsilon$ zwischen Z und A. Alle Ionisationen in dem Raume zwischen Z und dieser Potentialfläche ergeben zwei Elektronen, von denen jedes genügend Energie hat, um an den Zylinder diffundieren zu können. Während V von V_j bis $V_j + V'$, also ε von 0 bis V' läuft, wächst dieser Raum von Null bis über den ganzen Stoßraum an, und dabei werden gerade die Gebiete des Stoßraums, die die meisten Stöße beitragen, zuerst in den Raum zwischen Z und die Potentialfläche $V_j + 2\,\varepsilon$ einbezogen, daraus folgt aber, daß der Auffängerstrom sofort nach Durchlaufen der Ionisierungsspannung stark absinkt.

Diese Betrachtungen lassen sich sofort auf den Fall verallgemeinern, daß die Überschußenergie nach irgendeinem unbekannten Gesetz auf die beiden bei der Ionisation entstehenden freien Elektronen verteilt wird, denn aus dem oben gesagten geht hervor, daß in dem Raume zwischen Z und der Potentialfläche $V_j + \varepsilon$, bei jedem Ionisationsakt, wie immer das Verteilungsgesetz auch aussehen mag, mindestens ein Elektron entstehen muß, dessen Energie zur Diffusion auf den Zylinder ausreicht.

Auch jede Ionisierungsspannung kennzeichnete sich also in der gemessenen Stromspannungskurve als scharfes Maximum.

In dieser Form läßt sich die Methode aus verschiedenen Gründen jedoch nicht realisieren:

Zunächst hängt nämlich die Zahl der Elektronen, die bei gegebener Spannung V in den Stoßraum eintreten, im allgemeinen in starkem Maße von V ab, und ist nicht, wie oben vorausgesetzt wurde, von V unabhängig.

---

* Solange die der Ionisierungsspannung V_j entsprechende Potentialfläche in unmittelbarer Nähe des Auffängers liegt, wird auch ein Teil der positiven Ionen trotz des entgegenstehenden Feldes auf den Auffänger diffundieren können. Doch spielt dieser sehr kleine Bruchteil keine Rolle. Von der Möglichkeit einer Wiedervereinigung zwischen Ion und Elektron ist hier abgesehen. Man kann jedenfalls die Versuchsbedingungen so wählen, daß derartige Vorgänge keine wesentliche Rolle spielen.

Ferner ist aber — vor allem im Bereich der höheren und wenig ergiebigen Anregungsspannungen — die Zahl der Elektronen, die den Auffänger erreichen, obwohl ihre kinetische Energie eine Diffusion an den Zylinder erlaubt hätte, keineswegs klein gegen die Zahl der Elektronen, die durch die Feldverhältnisse zu einer Diffusion auf den Auffänger gezwungen werden.

Diese beiden Momente können die Stromspannungskurven so verzerren, daß die Maxima verlagert werden oder auch ganz verschwinden. Um auf Grund derartiger Kurven zu verwertbaren Resultaten zu kommen, muß man sie auf die Voraussetzungen reduzieren, auf die sich die Ableitung des oben skizzierten Meßprinzips aufbaute. Man trennt deshalb zunächst von dem gemessenen Elektronenstrom die Elektronen ab, die lediglich infolge der Zusatzspannung auf den Auffänger getrieben werden, indem man außer dem Strom J_m bei angelegter Zusatzspannung auch noch den Strom J_0 mißt, der bei der gleichen beschleunigenden Spannung V auf den Auffänger läuft, wenn Zylinder und Auffänger auf gleiches Potential gebracht sind. Dann ist $J_m - J_0$ im wesentlichen durch die Zahl der Elektronen bestimmt, die solche Energieverluste erlitten haben, daß sie den Zylinder nicht mehr erreichen können. J_0 ist aber gleichzeitig ein Maß für die Zahl derjenigen Elektronen, die bei der betreffenden Spannung V in den Stoßraum eintreten. Bildet man dann den reduzierten Strom $J_r = \frac{J_m - J_0}{J_0}$ und trägt J_r als Funktion von V auf, so gibt der Verlauf von J_r mit großer Annäherung den Verlauf des Stromes, der den Auffänger erreichen würde, wenn die Bedingungen, auf denen sich die oben gegebene Ableitung der Methode aufbaute, exakt erfüllt wären.

Infolge der Kontaktpotentiale werden im allgemeinen Anregungs- und Ionisierungsmaxima um den gleichen Betrag auf der Voltskale verschoben. Man muß, wie üblich, diesen Fehler eliminieren, indem man alle Maxima gegen das Maximum eines spektroskopisch gesicherten kritischen Potentials mißt.

Bisher wurde die Fiktion aufrecht erhalten, daß die Elektronen bei gegebenem V eine streng einheitliche Geschwindigkeit haben. Auch diese Voraussetzung kann man jetzt fallen lassen, denn eine endliche Geschwindigkeitsverteilung kann nur eine Verbreiterung, aber keine Verschiebung der Maxima verursachen.

Man gewinnt also durch die hier vorgeschlagene Methode jedenfalls im Prinzip die Möglichkeit, gleichzeitig sowohl Anregungsspannungen wie auch Ionisierungspotentiale mit etwa der gleichen Empfindlichkeit und Genauigkeit und dem gleichen Auflösungsvermögen zu messen, wie es bisher nur für die Anregungspotentiale mit Hilfe der Hertzschen Differentialmethode möglich war. Dabei hat die Methode allerdings den Nachteil, daß es nicht möglich ist Anregungs- und Ionisierungspotentiale sicher voneinander zu unterscheiden.

Breslau, Phys. Inst. der Universität, 17. Dezember 1927.

Eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen. II.

Messungen an Argon.

Von **H. Bartels** und **W. Gliwitzky** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

Durch Messungen an Argon wird gezeigt, daß sich die in der vorstehenden Arbeit entwickelte Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen realisieren läßt. Die Messungen zeigen ferner, daß Genauigkeit und Auflösungsvermögen den theoretischen Erwartungen völlig entsprechen.

In der vorstehenden Arbeit wurde ein Prinzip zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen entwickelt, das gegenüber den bisher verwendeten Verfahren gewisse Vorteile hat und in mancher Richtung entwicklungsfähig zu sein scheint. Um zu zeigen, daß dies Prinzip in seinen wesentlichen Grundzügen richtig ist, und daß sich die darauf aufgebaute Methode realisieren läßt, haben wir Messungen an Argon nach dieser Methode durchgeführt. Abgesehen von dem eben genannten allgemeinen Ziel, sollen diese Messungen zur Klärung verschiedener methodischer Einzelfragen dienen, die zum Teil schon in der vorigen Arbeit angeschnitten wurden. Die Messungen sind noch nicht völlig abgeschlossen. Wir beschränken uns deshalb darauf, im Zusammenhang mit der vorstehenden Arbeit nur die schon jetzt gesicherten Resultate mitzuteilen, und verweisen im übrigen — vor allem auch hinsichtlich der apparatellen Einzelheiten — auf die demnächst am anderen Orte erscheinende Dissertation des einen von uns.

Die Anregungsspannungen von Argon sind von Hertz* mit der Differentialmethode gemessen. Er erhielt drei Anregungsspannungen mit den Werten

11,5 13,0 13,9 Volt.

Die bisher gemessenen Werte für die Ionisierungsspannung schwanken zwischen 15,1 und 15,6**.

---

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923. In einer späteren Arbeit ebenda **31**, 463, 1925) teilen Hertz und Kloppers mit, daß eine Wiederholung der Messung die alten Werte bestätigt hat. Die erste Anregungsspannung ist schon früher von verschiedenen anderen Beobachtern in Übereinstimmung mit dem Hertzschen Wert gefunden worden.

** J. Frank u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 162.

Die den einzelnen Anregungsstufen entsprechenden Termgruppen sind durch die spektroskopischen Messungen von Hertz und Abbink* sowie Dorgelo und Abbink** und durch die Termanalyse von Meissner*** erschlossen. Die Ergebnisse dieser spektroskopischen Arbeiten sind mit den gemessenen Anregungspotentialen sehr gut in Einklang zu bringen.

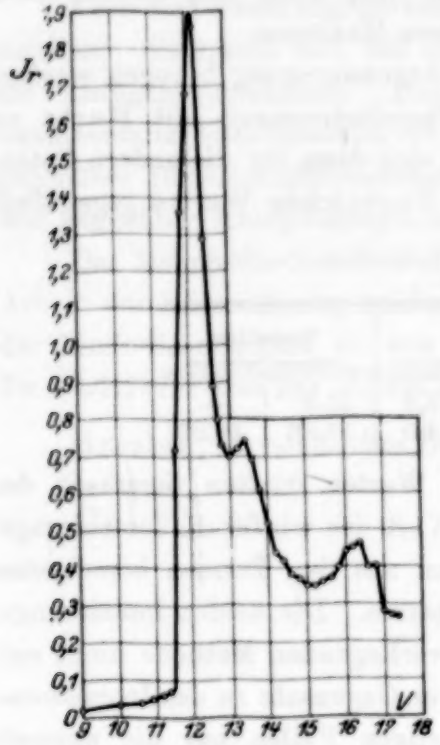


Fig. 1.
$J_r - V$-Kurve in Argon. $p = 0{,}22$ mm.
$V' = 0{,}3$ Volt.
(Kontaktpotential nicht korrigiert.)

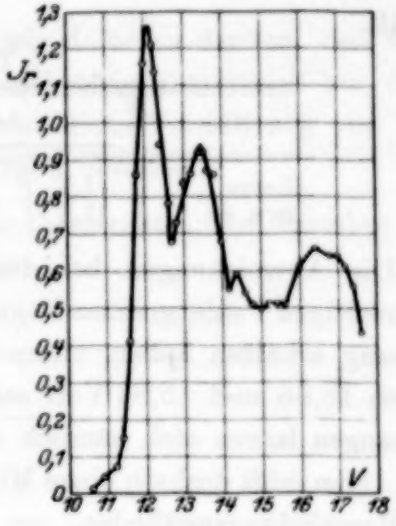


Fig. 2.
$J_r - V$-Kurve in Argon. $p = 0{,}12$ mm.
$V' = 0{,}3$ Volt.
(Kontaktpotential nicht korrigiert.)

Die Zergliederung des Argonspektrums durch Meissner liefert außerdem einen spektroskopisch gesicherten Wert für die Ionisierungsspannung. Argon hat entsprechend der M_{22}- und M_{21}- Schale zwischen 15 und 16 Volt zwei Ionisierungsspannungen. Sie liegen bei 15,66 und 15,84 Volt.

Mit den vorstehenden Werten für die Anregungs- und Ionisierungsspannungen sind die mit der neuen Methode erhaltenen Werte zu vergleichen. Zunächst seien aus der großen Anzahl von Meßreihen als Beispiel zwei Kurven herausgegriffen, die den reduzierten Strom J_r als Funktion

* G. Hertz und J. H. Abbink, Naturwissensch. **14**, 648, 1926.
** H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927.
*** K. W. Meissner, ebenda **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.

von V darstellen. Beide Kurven zeigen das erste und zweite Maximum sehr ausgeprägt, auf der zweiten Kurve ist auch das dritte Maximum deutlich erkennbar. Das Ionisationsmaximum kennzeichnet sich durch einen verhältnismäßig flachen Anstieg, der durch die Häufung der Anregungspotentiale vor der Ionisation hervorgerufen wird. Unmittelbar hinter der Argonionisation erscheint auf fast allen Kurven ein stets kleines, aber deutlich ausgeprägtes weiteres Maximum.

Alle Potentiale sollen auf die erste Argonanregung bezogen werden. Die Lage dieses Maximums wird in Übereinstimmung mit Hertz zu 11,5 Volt angenommen. Die Werte, die sich dann für die andern Potentiale ergeben, sind in der Tabelle 1 den Hertzschen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 1.

	Anregung			Ionisation	
Hertz . .	11,5	13,0	13,9	15,4	—
B. u. Gl. .	11,5	12,8	14,0	15,86	16,25

Die Abweichungen bei den ersten Werten dürften innerhalb der beiderseitigen Fehlergrenzen liegen. Der Wert, den wir für die Ionisierungsspannung erhalten haben, stimmt mit dem aus den Termen berechneten Werten 15,66 und 15,84 Volt sehr gut überein. Die beiden Ionisierungsspannungen lassen sich nämlich mit der vorliegenden Methode nicht auflösen. Man mißt deshalb einen Mittelwert im Gegensatz zu den Ionenstrom- und Raumladungsmethoden, wo in derartigen Fällen nur die unterste Ionisierungsspannung gemessen wird. Auf diesen Unterschied ist natürlich auch zum Teil die Diskrepanz zwischen dem Hertzschen und unserem Wert zurückzuführen. Bei der Ionisierungsspannung sind die Hunderstel deshalb noch mit angegeben, weil die aus 10 Kurven erhaltenen Werte so gut miteinander übereinstimmten, daß jedenfalls der zufällige Fehler des Mittels nur einige Einheiten der letzten Stelle betragen kann.

Die letzte der gemessenen kritischen Spannungen ist als Ionisierungsspannung des Wasserstoffs zu deuten, als deren wahrscheinlichster Wert Franck und Jordan* 16,1 $\pm$ 0,2 Volt angeben. Bei der benutzten Anordnung ließ sich Wasserstoff als Verunreinigung nie völlig vermeiden. Daß dieses Maximum nicht zum Argon gehört, zeigte sich auch darin, daß die Intensität relativ zur Argonionisation wechselte. Bei einigen Meßreihen ist dies Maximum, trotzdem die Argonionisation sehr stark heraustritt, kaum zu erkennen.

* J. Franck und P. Jordan, l. c.

Die Ergebnisse der Messung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Bei der Messung von Anregungspotentialen leistet die hier vorgeschlagene Methode annähernd das gleiche wie die Hertzsche Differentialmethode.

Auch die Ionisierungspotentiale kennzeichnen sich durch starke Kurvenmaxima. Sie lassen sich mit der gleichen Meßgenauigkeit festlegen, wie die Anregungspotentiale. Das Auftreten der Wasserstoffionisation in unmittelbarer Nachbarschaft der Argonionisation beweist, daß die Methode gegenüber Ionisierungsspannungen das gleiche Auflösungsvermögen zeigt, wie gegenüber Anregungsspannungen.

Der Helmholtz-Gesellschaft haben wir dafür zu danken, daß sie die Arbeit durch Gewährung reicher Mittel tatkräftig unterstützt hat, ebenso der Linde-Gesellschaft, die uns durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Pollitzer das zur Arbeit nötige Argon überließ.

Breslau, Physikaliches Institut der Universität, 17. Dezember 1927.

Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität.

Von **E. Rupp** in Göttingen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1927.)

Es wird die grüne Thalliumlinie einer Resonanzlampe mittels einer mit kurzen elektrischen Wellen gesteuerten Kerrzelle moduliert und die eintretende Aufspaltung in Teilfrequenzen mit einem Absorptionsgefäß nachgewiesen.

§ 1. Einleitung. Wandern an der Gesichtsfeldmarke einer beliebigen Interferenzanordnung pro Sekunde n Interferenzstreifen vorbei, so kann man, wie allbekannt, diese Erscheinung dahin deuten, daß die Gesichtsfeldmarke von einem Lichtwellenzug periodisch schwankender oder „schwebender" Intensität durchsetzt wird. Diese n Schwebungen pro Sekunde entstehen dadurch, daß sich der Welle der ursprünglichen Frequenz ν eine zweite Welle überlagert, deren Frequenz durch den Dopplereffekt am bewegten Spiegel zum Betrage $\nu + n$ verändert worden ist. Dabei ist $n = \frac{v}{c}\nu$, wenn v die Lineargeschwindigkeit des bewegten Interferometerspiegels bedeutet*.

Geht man mit v an die Grenze des mechanisch möglichen, etwa $v = 500$ m/sec, so wird $n = 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Zu dieser hohen Schwebungsfrequenz gehört eine Änderung der Wellenlänge durch den Dopplereffekt, die so groß ist, daß man die geänderte Frequenz in einem hochauflösenden Spektralapparat getrennt neben der ursprünglichen Wellenlänge sehen kann. Der Versuch ist bekannt als terrestrischer Nachweis des Dopplereffektes nach Bielopolski (1895) und Galitzin (1907).

Der Nachweis der beiden Teilfrequenzen bei einfachen Lichtschwebungen ist nur ein Sonderfall. Bei monochromatischer Lichtstrahlung müssen sich allgemein Teilfrequenzen nachweisen lassen, wenn man ihre Intensität irgendwie periodischen Schwankungen unterwirft, oder sie, kurz gesagt, „moduliert". Ich möchte diesen aus der Technik des Wechselstroms und der elektrischen Wellen geläufigen Ausdruck übernehmen und gleichzeitig an einen bekannten Versuch der Wechsel-

* Die zur Streifenverschiebung führende Linearbewegung des einen Interferometerspiegels kann man stets durch die Drehung eines Nicols ersetzen. In dieser Variante hat Righi die Wanderung von Interferenzstreifen als Schwebung zweier Lichtwellen gedeutet. Doch läßt sich Righis ganzer komplizierter Aufbau durch die bekannte Newtonsche Anordnung ersetzen, wenn man dabei den Abstand beider Glasplatten stetig ändert.

stromtechnik erinnern, der die optische Aufgabe anschaulich erläutert: man verbindet einen Frahmschen Blattfeder-Frequenzmesser mit einer Wechselstromquelle von $\nu = 50\,\mathrm{sec}^{-1}$. Unterbricht man dann rhythmisch den Wechselstrom mit einem Schalter zweimal pro Sekunde (d. h. $n = 2$), so zeigt der Frequenzmesser die Frequenzen 48 und 52.

Die Aufgabe ist also eine monochromatische Lichtfrequenz ν mit einer „Modulations"frequenz n zu modulieren, daß die „Teilfrequenzen" $n + \nu$ und $n - \nu$ mit einem hochauflösenden Spektralapparat getrennt nachgewiesen werden können.

Eine Lösung dieser Aufgabe habe ich bereits in einem anderen Zusammenhang durchgeführt*. Das Licht wurde dabei „mechanisch" moduliert; als Lichtquelle dienten Kanalstrahlen, die hinter einem Gitter parallel zur Gitterebene und senkrecht zu den Gitterstrichen vorbeiflogen. Für ein bestimmtes Gitter wurde das Licht auf diese Weise mit der Frequenz $1{,}9 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ periodisch unterbrochen. Die Intensitätskurve der „modulierten" Strahlung bestand also aus einer äquidistanten Folge von Rechtecken (siehe Fig. 3c). Es gelang in der Tat bei dieser „abgehackten" Lichtstrahlung, die Existenz von Teilfrequenzen mit Michelsonschem Interferometer dadurch nachzuweisen, daß die „Deutlichkeit" der Interferenzstreifen periodisch mit der Länge des Interferenzweges variierte**.

Diese Versuche hatten den Nachteil der subjektiven Beobachtung, wenngleich ich persönlich der Richtigkeit meiner Beobachtungen sicher war. Es schien daher erwünscht, noch eine andere Anordnung auszuarbeiten, bei der das Ergebnis, also der Nachweis von Teilfrequenzen der modulierten Lichtstrahlung, photographisch-objektiv fixiert wird. Eine Lösung dieser Aufgabe wird durch elektrische Modulation der Lichtfrequenz mittels des Kerreffektes erreicht. Ich hatte diese Methode bei den Kanalstrahlversuchen vorgeschlagen. Ihre Ausführung bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Grundsätzliches zur Methode und Versuchsanordnung. Das Schema der elektrischen Modulation zeigt Fig. 1. Aus der Strahlung einer Lichtquelle L wird eine Linie der Frequenz ν ausgesondert. Deren Licht passiert die Kerrzelle K und tritt dann in den hochauflösenden Spektralapparat S ein.

Als obere Grenze für die Auflösung moderner Spektralapparate ist ein $\lambda/\Delta\lambda$ von etwa 10^6 anzusetzen. Daher muß die Modulationsfrequenz n

* A. Einstein, Berl. Ber. 1926, S. 334; E. Rupp, ebenda, S. 341.

** Über den Zweck dieser Versuche vgl. § 16 dieser Arbeit.

an der Kerrzelle mindestens $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ (d. h. $\lambda = 3\,\mathrm{m}$) betragen. Damit ist aber gleichzeitig festgelegt, daß die Halbwertsbreite der monochromatischen Strahlung, gemessen in Frequenzmaß, nicht mehr als $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ sein darf. Sonst würde durch die Modulation lediglich eine Verbreiterung, aber keine Aufspaltung der Spektrallinie beobachtet werden können.

Bei der experimentellen Durchführung des Versuches handelt es sich also um drei Aufgaben:

1. Herstellung einer monochromatischen Strahlung der Halbwertsbreite kleiner als $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$.

2. Herstellung einer steuernden Wechselspannung an der Kerrzelle einer Frequenz unter $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$.

3. Auswahl eines Spektralapparats von der Auflösung $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 10^6$.

Die Lösung der ersten Aufgabe ist einfach. Man nimmt als Lichtquelle eine Resonanzlampe. Schwieriger gestaltet sich die Lösung der beiden anderen Aufgaben.

Zur Lösung der zweiten Aufgabe muß man leider von vornherein auf die Verwendung ungedämpfter Schwingungen mit Elektronenröhren verzichten. Der Kerreffekt hängt quadratisch von der Spannung ab, man braucht Feldstärken von der Größenordnung 10000 Volt pro Zentimeter. Bei ungedämpften Wechselspannungen der erforderlichen hohen Frequenzen sind die dielektrischen Verluste im Nitrobenzol und der kapazitive Strom durch die Kerrzelle so groß, daß die Flüssigkeit in kürzester Zeit zu lokaler Verdampfung kommt. Man muß infolgedessen zu gedämpften Schwingungen mit Stoßerregung greifen, bei denen kurze Wellenzüge hoher Feldstärke von langen feldfreien Pausen unterbrochen sind.

Fig. 1.

Die Verwendung gedämpfter Schwingungen bringt jedoch einige Schwierigkeiten mit sich. Erstens ist die Feldstärke der steuernden Wechselspannung nicht konstant. Man hat daher eine starke Verbreiterung der aufgespaltenen Teilfrequenzen zu erwarten. In § 15 wird hierauf näher eingegangen. Zweitens ist die Aufspaltung in Teilfrequenzen auf die kurzen Zeiten der gedämpften Wellenzüge beschränkt, während in den langen Pausen zwischen den einzelnen Stoßerregungen hoher Frequenz die unzerlegte Grundfrequenz ν in den Spektralapparat eintritt und die photographische Platte weithin überstrahlt. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, muß man im Prinzip vor den Spalt des Spektralapparates noch ein Filter einschalten, das der Grundfrequenz ν

den Eintritt in den Apparat verwehrt, wohl aber die beiden Teilfrequenzen hindurchläßt.

So wird man ziemlich zwangläufig dazu geführt, als hochauflösenden „Spektralapparat" eine zweite Resonanzlampe zu benutzen, die die ursprüngliche Frequenz absorbiert, hingegen die Teilfrequenzen beiderseits hindurchtreten läßt. Wie das experimentell durch geeignete Wahl von Dampfdichte und Temperatur zu erreichen ist, wird in § 6 ausgeführt.

§ 3. Qualitative Versuche. Das Versuchsschema mit Resonanzlampe und Absorptionsgefäß zeigt Fig. 2. Die Resonanzlampe emittiert eine schmale Linie, deren Breite sich aus der Dampftemperatur ermitteln läßt.

Durch geeignete Wahl der Schichtdicke und der Dampfdichte im Absorptionsgefäß kann man erreichen, daß nahe alles eintretende Licht im Frequenzbereich der Grundfrequenz absorbiert wird. Dieser Bereich ist durch die Temperatur der Resonanzlampe gegeben.

Tritt nun Modulation der Grundfrequenz durch die Modulationsfrequenz n der elektrischen Welle an der Kerrzelle ein, so können die modulierten Frequenzbereiche nicht mehr in gleichem Maße in A absorbiert werden. Das Absorptionsgefäß wird durchlässiger in dem Maße wie die Grundfrequenz ν durch die Modulationsfrequenz verstimmt wird. Die Methode ist gewissermaßen eine Nullmethode, alles nicht modulierte Licht wird absorbiert und auf einer photographischen Platte hinter A wird nur dann Schwärzung wahrzunehmen sein, wenn eine Modulation der Grundfrequenz auch wirklich eingetreten ist.

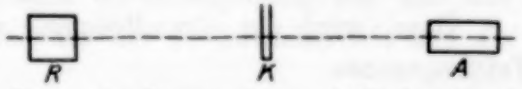


Fig. 2. R = Resonanzlampe mit Thalliumdampf.
A = Absorptionsgefäß mit Thalliumdampf.

Dank dieser Nullmethode bringt die Verwendung ungedämpfter elektrischer Wellen keine Nachteile mehr. Als Sender der elektrischen Wellen fand ein Hertzscher Oszillator Anwendung. Die genaue Beschreibung der gesamten Versuchsanordnung folgt in den § 9 bis 11.

Es wurde zunächst rein qualitativ festgestellt, daß mit Erhöhung der Modulationsfrequenz n an der Kerrzelle eine Aufhellung hinter dem Absorptionsgefäß eintrat. Mit dieser Feststellung kann aber noch nicht entschieden werden, ob Aufspaltung oder nur Verbreiterung der Grundfrequenz eingetreten ist. Dazu müssen quantitative Versuche durchgeführt werden.

§ 4. Quantitative Versuche zum Nachweis der Teilfrequenzen. Nach Klarstellung des qualitativen Befundes sind Messungen nötig, durch die folgende Größen gleichzeitig gefunden werden müssen:

1. Die Aufhellung bei Modulation der Grundfrequenz. § 8 und 12a.
2. Die Modulationsfrequenz des Hertzschen Oszillators. § 11 und 12b.
3. Die an der Kerrzelle wirksame Spannung. § 12b.

Ehe jedoch auf die Durchführung der Versuche eingegangen werden soll, müssen folgende, die Methode betreffende Fragen klargestellt werden:

1. Die Modulation durch Kerreffekt. § 5.
2. Die Absorption der Grundfrequenz im Absorptionsrohr. § 6.
3. Die zu erwartende Aufhellung bei Modulation der Grundfrequenz. § 7.

§ 5. Die Modulation durch Kerreffekt. Die Aufhellung d^2 der Kerrzelle zwischen zwei gekreuzten Nicols durch ein elektrisches Feld E ist

$$d^2 = \sin^2 2\pi B l E^2.$$

B = Kerrkonstante, l = Länge des Kerrkondensators.

Allgemeiner Fall. An der Kerrzelle liege eine Gleichstromvorspannung E und eine gedämpfte elektrische Schwingung $E_0 e^{-\delta t} \sin 2\pi n t$.

Dann wird die Grundfrequenz ν der Lichtwelle moduliert in die Teilfrequenzen

$$\left.\begin{aligned} &\left[E_1^2 + \frac{E_0^2}{2} e^{-2\delta t}\right] \sin 2\pi \nu t, \\ &E_1 E_0 e^{-\delta t} [\sin 2\pi (\nu + n) t + \sin 2\pi (\nu - n) t], \\ &\frac{E_0^2}{4} e^{-2\delta t} [\sin 2\pi (\nu + 2n) t + \sin 2\pi (\nu - 2n) t]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Infolge der quadratischen Feldstärkeabhängigkeit des Kerreffektes treten bei der Modulation also auf:

die Grundfrequenz ν,

die Teilfrequenzen $\nu + n$ und $\nu - n$,

ferner

$$\nu + 2n \text{ und } \nu - 2n.$$

Die Modulationsverhältnisse sind schematisch in Fig. 3 erläutert.

Hierbei sind folgende Aufspaltungen der ursprünglichen Spektrallinie zu erwarten:

In den Fällen a) und b) bleibt die Halbwertsbreite der Linie, da die Temperatur dieselbe, unverändert durch die Modulation.

Da im Aufspaltungsbild neben den Teilfrequenzen auch die Grundfrequenz erscheint, und zwar stets in größerer Intensität als die Teilfrequenzen, würde die Verwendung ungedämpfter Schwingungen und

eines gewöhnlichen Spektralapparats stets zur Überstrahlung der Grundfrequenz gegenüber den Teilfrequenzen führen.

§ 6. Die Absorption der Grundfrequenz im Absorptionsrohr. Während der Frequenzbereich der Lichtwelle in der Resonanz-

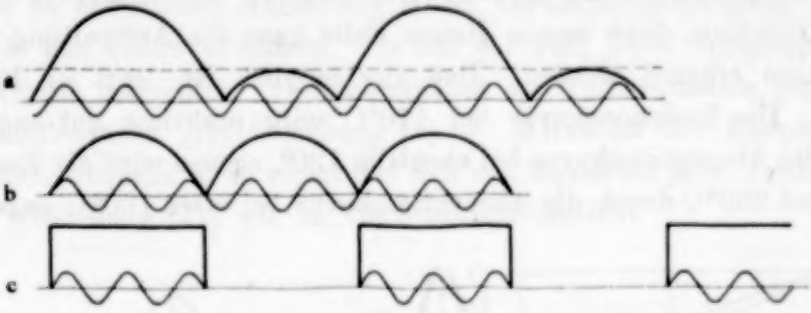


Fig. 3.

a Modulation der Grundfrequenz ν durch die ungedämpfte Modulationsfrequenz $E_0 \sin 2\pi n t$, falls an der Kerrzelle eine Gleichstromvorspannung $E_1 = {}^1/_4 E_0$.
b Modulation von ν durch n ohne Vorspannung an K.
c Zum Vergleich mit meiner früheren Kanalstrahluntersuchung: Modulation der Lichtwelle durch ein Gitter.

lampe gegeben ist durch die natürliche Strahlungsdämpfung und die Dopplerbreite der Emissionstemperatur, ist der Frequenzbereich und die Größe der Absorption durch die Schichtdicke des Dampfes und durch den Dampfdruck bei der Absorptionstemperatur bestimmt. Zu einer gegebenen Schichtdicke (Länge des Absorptionsrohres) gehören Absorptionskurven A, wie sie durch Fig. 5 dargestellt sind. Die Kurven sind einer Untersuchung von R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt* an Natriumdampf entnommen, für den die erforderlichen Daten zur Berechnung vorliegen. Darüber

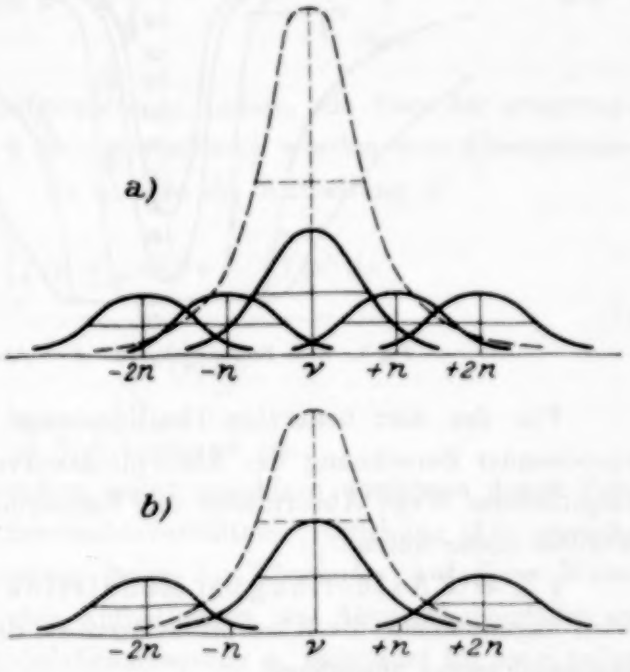


Fig. 4.

a Gleichstromvorspannung $E_1 = {}^1/_4 E_0$. Die ursprüngliche Linie der Intensität $1{,}56\,E_0$ [aus Gleichung (1)] wird aufgespalten in ν mit der Intensität $0{,}56\,E_0$, in $\nu + n$ und $\nu - n$ mit je $0{,}25\,E_0$ und $\nu + 2n$ und $\nu - 2n$ mit ebenfalls je $0{,}25\,E_0$.
b Ohne Gleichstromvorsprung. $E_1 = 0$. Die ursprüngliche Linie der Intensität 1 wird aufgespalten in ν mit der Intensität 0,5 in $\nu + 2n$ und $\nu - 2n$ mit je 0,25.

* ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

sind zwei gemäß der Dopplerbreite berechnete Emissionskurven E bei den Emissionstemperaturen von etwa 110 und 260°C gezeichnet.

Es kommt für unseren Zweck darauf an, bei gegebener Länge des Absorptionsrohres die Absorptionskurve durch geeignete Wahl des Dampfdrucks möglichst weitgehend der Emissionskurve anzugleichen, denn nur in diesem Falle kann die Aufspaltung in Teilfrequenzen erkannt werden. Daß dies möglich ist, lehrt ein Blick auf Fig. 5. Die Emissionskurve bei 110°C wird praktisch gut angenähert durch die Absorptionskurve bei ebenfalls 120°, ebenso wird die Emissionskurve bei 260°C durch die Absorptionskurve bei etwa 160°C angenähert.

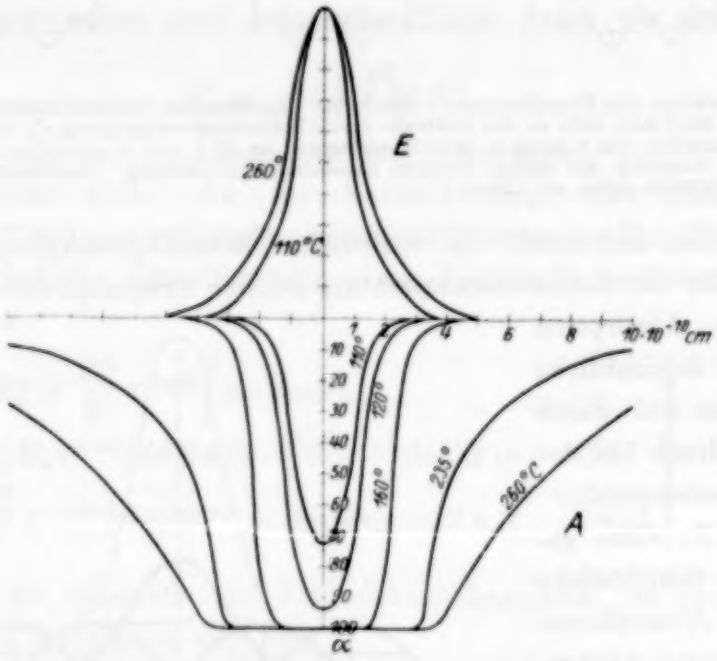


Fig. 5. E = Emissionskurve. A = Absorptionskurve.

Für den hier benutzten Thalliumdampf liegen keine Daten zu entsprechender Berechnung der Absorptionskurven vor, es mußte daher auf empirischem Wege Absorptions- und Emissionskurve einander angenähert werden (siehe unten).

§ 7. Die Aufhellung bei Modulation der Grundfrequenz. Es wird angenommen, die Absorptionskurve sei der Emissionskurve praktisch genügend genau angenähert.

Der Frequenzbereich der Grundfrequenz sei nur durch die Temperatur der Resonanzlampe bedingt, also durch die bekannte Gleichung

$$f(\nu) = J_0 e^{-\frac{mc^2}{2kT}\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2} \qquad (2)$$

Die Gesamtintensität der Spektrallinie ist dann

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu)\, d\nu,$$

gleich der von der Kurve $f(\nu)$ eingeschlossenen Fläche.

Die zu erwartende Aufhellung hinter dem Absorptionsgefäß (Fig. 2) läßt sich nun leicht ermitteln. Es sei der Fall ohne Vorspannung an der Kerrzelle betrachtet. Die Intensitäten der Teilfrequenzen gegenüber der Grundfrequenz gibt Gleichung (1). — Wirkt an der Kerrzelle die Modulationsfrequenz n, so verschiebt sich das Maximum jeder Teilfrequenz um $2n$ [Gleichung (1)], wie in Fig. 6 veranschaulicht.

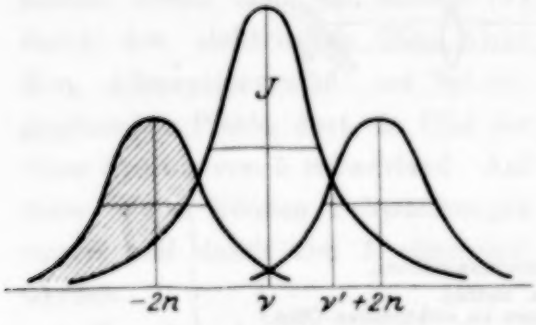


Fig. 6.

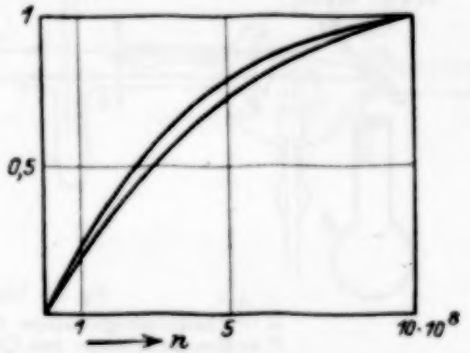


Fig. 7.

Die Flächenteile der aufgespaltenen Linien, die über der ursprünglichen Linie liegen (in Fig. 6 links schraffiert), werden vom Absorptionsgefäß nicht mehr absorbiert. Es ist also die Aufhellung d^2

$$d^2 = 2\,\frac{\int_{-\infty}^{\nu'} f(\nu + 2n)\, d\nu - \int_{\nu'}^{+\infty} f(\nu)\, d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu)\, d\nu}, \qquad (3)$$

wobei ν' durch $f(\nu + 2n) = f(\nu)$ bestimmt ist.

Man kann diese Integration leicht graphisch ausführen durch Verschieben der im richtigen Intensitätsverhältnis [Gleichung (1)] gezeichneten Kurven der Teilfrequenzen längs der Abszisse. Auf diese Weise gibt Fig. 7 die zu erwartenden Aufhellungen des Absorptionsgefäßes an in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz n, berechnet für zwei halbe Halbwertsbreiten $\Delta\nu = 3{,}2 \cdot 10^8$ und $3{,}9 \cdot 10^8\ \mathrm{sec}^{-1}$. Die Größe 1 bedeutet volle Aufspaltung, die hier bei $12 \cdot 10^8\ \mathrm{sec}^{-1}$ erreicht wäre.

Die Aufhellung Fig. 6 entspricht der Modulation Fig. 3 b und dem Aufspaltungsbild Fig. 4 b.

§ 8. Durchführung der Versuche. Von den gebräuchlichen Metalldämpfen zur Resonanzfluoreszenz schied Quecksilber aus, da die Linie 2536 vom Nitrobenzol der Zelle nicht durchgelassen wird *. Die D-Linie des Natriums hat eine zu große Temperaturbreite. Geeignet schien die grüne Thalliumlinie 535 mμ $2\,^2P_2 - 2\,S$ **.

Diese Linie erscheint zwar nur dann in Fluoreszenz, wenn gleichzeitig die Linie 377 mμ $2\,^2P_1 - 2\,S$ eingestrahlt wird; es müssen zu ihrer

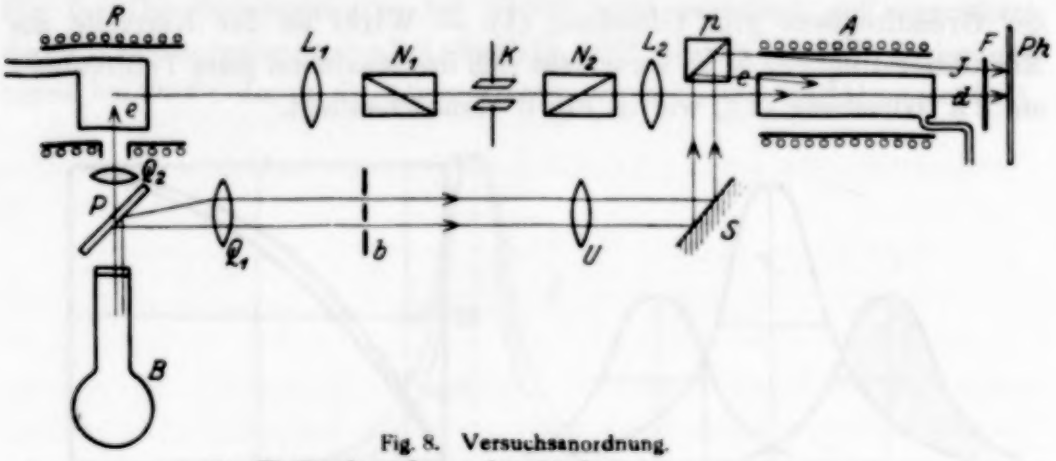



Fig. 8. Versuchsanordnung.

B = Thalliumbogenlampe (s. unten),
R = Resonanzlampe aus Quarz im elektrischen Ofen,
A = Absorptionsgefäß aus Quarz im elektrischen Ofen.

R und A haben als Restgas Argonfüllung. Temperaturmessung mit Thermoelement. Beide elektrische Öfen lagen am selben Netz.

K = Kerrzelle mit Nitrobenzol.

Zwei Ausführungen mit 50 cm und 4,5 cm Kapazität (aus den Dimensionen berechnet). Oszillator s. unten. Die Kerrzelle ist gleichzeitig Blende des Strahls von R nach A.

L_1 = Glaslinse $f = 20$ cm,
L_2 = Glaslinse $f = 50$ cm,
N_1, N_2 = Nicols unter 45° zu den elektrischen Feldlinien,
F = Wassertrog und grünes Gelatinefilter zur Absorption der Wärmestrahlung des Ofens um A und der ultravioletten Thalliumlinie,
Ph = photographische Platte,
P = Quarzplatte unter 45° zum Strahl nach R,
Q_1, Q_2 = Quarzlinsen $f = 10$ cm,
b = Doppelblende,
U = Linse aus Uviolglas $f = 28$ cm,
S = Metallspiegel,
p = totalreflektierendes Prisma.

Absorption Atome im metastabilen Zustand $2\,P_2$ in genügender Zahl vorhanden sein. Doch hat sie den Vorteil geringer Dopplerbreite. Ihre halbe Halbwertsbreite, berechnet aus Gleichung (1), beträgt für die Versuchstemperaturen

$$280^0\,\mathrm{C}\quad \Delta\nu = 3{,}3 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1},$$
$$480^0\,\mathrm{C}\quad \Delta\nu = 3{,}9 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1},$$

ohne Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung.

* Nitrobenzol absorbiert stark unter 400 mμ.

** Siehe hierüber A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925; **37**, 95, 1926.

Die Linie ist nach Messungen von T. Royds* ein Dublett mit einem Komponentenabstand 0,112 Å. Die Intensität der langwelligen Komponente ist etwa ein Drittel der kurzwelligen.

§ 9. Einzelheiten der Versuchsanordnung. Die Ausführung des in Fig. 2 skizzierten Versuches zeigt Fig. 8.

Das Licht des Thalliumbogens B geht einmal nach R (e), von dort geht die grüne Thalliumlinie über K nach A (d). Damit sie in A absorbiert wird, muß für Einstrahlung der ultravioletten Linie $2\,^2P_1 - 2\,S$ Sorge getragen werden. Das geschieht über $P - S - p$ nach A (e). Parallel diesem Strahl läuft ein anderer (J) durch den elektrischen Ofen über dem Absorptionsgefäß zur photographischen Platte, dort ein Bild des einen Spaltes von b entwerfend. Auf diese Weise können Schwankungen von B und damit von R eliminiert werden.

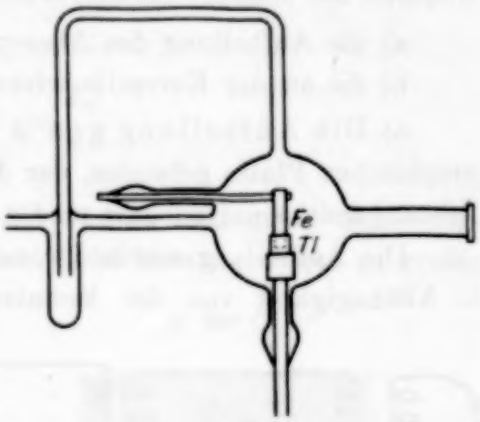


Fig. 9.

Das Nitrobenzol wurde, da es ohne Gleichstromvorspannung verwendet wurde [siehe unten (11 b)], tagelang mit hoher Gleichspannung elektrolysiert.

§ 10. Die Thalliumbogenlampe (Fig. 9). Um die grüne Thalliumlinie $2\,^2P_2 - 2\,S$ genügend intensiv zu erzeugen, wurde eine Thalliumbogenlampe gebaut, bei der der Bogen durch Schwenken eines Eisenstückes zwischen Thallium (Tl) und Eisen (Fe) (Fig. 8) zum Zünden gebracht wurde. Um die Linienumkehr herabzusetzen, brannte der Bogen in Argon von 10 bis 20 mm Druck. Das im Bogen erhitzte Gas konnte nach oben abströmen, während aus einem Kühlrohr stets kaltes Gas zum Bogen floß.

§ 11. Die elektrische Anordnung (Fig. 10). Der Sender der gedämpften Wellen war eine der gebräuchlichen Funkenstrecken F mit Magnesiumbelag. Die Kerrzelle K lag parallel zur Funkenstrecke. Verlängerung der Verbindung und Ansetzen von Paralleldrahtstücken gestattete Einstellung der Wellenlänge. Die Wellenlänge wurde mit einem Lecherschen Drahtsystem L mittels Detektor d aus dem Galvanometerausschlag gemessen. Um die erforderlichen großen Spannungsamplituden

* T. Royds, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 360, 1925.

an der Kerrzelle zu erhalten, wurde der Oszillator mit einer Teslaanordnung T betrieben. D sind kleine Drosselspulen.

Bei dieser Erzeugungsweise kurzer elektrischer Wellen liegt an der Kerrzelle außer der Frequenz n auch noch die niedrigere Frequenz der Teslaschwingung, die, ohne zu modulieren, die ursprüngliche Linie in einem gewöhnlichen Spektralapparat erscheinen ließe.

§ 12. Gang der Messungen. Als Funktion der Modulationsfrequenz des Senders müssen ermittelt werden:

a) die Aufhellung des Absorptionsgefäßes A;

b) die an der Kerrzelle wirksame Spannung E.

a) Die Aufhellung von A wird aus der Schwärzung der photographischen Platte gefunden, der dazu Intensitätsmarken in gleichen Belichtungszeiten aufgedruckt sind.

Die Aufhellung wurde für zwei Temperaturen der Resonanzlampe R in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ermittelt; für 280° und

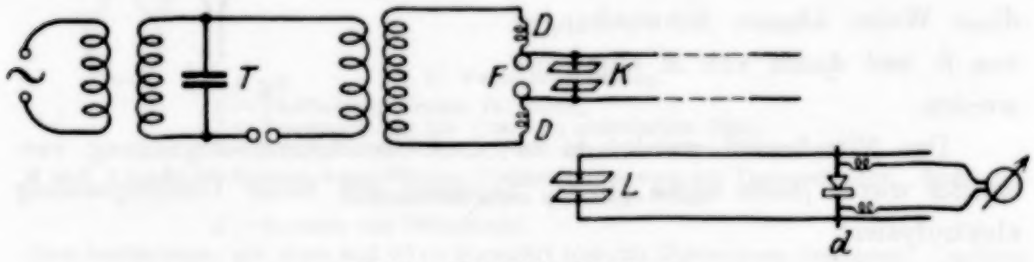


Fig. 10. Elektrische Anordnung.

480° C. Für jede dieser Temperaturen mußte der geeignete Dampfdruck im Absorptionsrohr A (Länge 25 cm) empirisch gesucht werden, bei dem die Absorptionskurve der Emissionskurve weitgehend angeglichen war (siehe vorher 8)*. Das geschah in folgender Weise: Die Temperatur der Resonanzlampe R blieb konstant, die Nicols wurden weggenommen. Nun wurde die Temperatur des Absorptionsrohrs und ebenso der Druck der Argonfüllung so lange variiert, daß die photographische Platte Ph nach zehn Minuten Exposition gerade noch eine deutliche Schwärzung durch die grüne Thalliumlinie zeigte. Diese Temperatur lag bei der Messung 480° C in R etwa 30° C über der Emissionstemperatur. Bei 280° C wurde sie nicht gemessen.

Das Resonanzleuchten des Absorptionsgefäßes durch Einstrahlen der ultravioletten Linie gibt einen allgemeinen Schwärzungsschleier auf der

* Absorptionsmessungen an reinem Tl-Dampf siehe W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

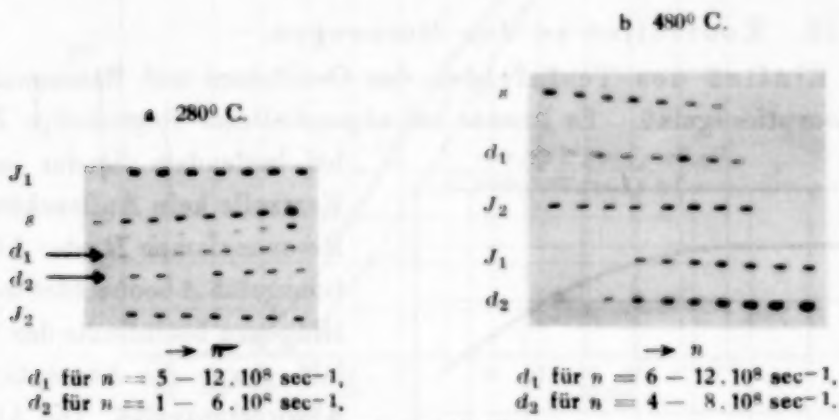
photographischen Platte, der nicht weiter stört. Die Aufnahmezeit betrug 20 Minuten und mehr. Fig. 11 zeigt zwei Beispiele dieser Aufnahmen, die eine a) bei 280° C, die andere b) bei 480° C.

Die Modulationsfrequenz nimmt nach rechts zu. Man erkennt: Mit zunehmender Modulationsfrequenz n nimmt die Schwärzung und damit die modulierte Intensität zu.

b) Die wirksame Spannung an der Kerrzelle bestimmt sich aus dem Integral über einen Wellenzug

$$\int_0^\infty E_0^2 e^{-2\delta t} dt = \frac{E_0^2}{2\delta}.$$

Der absoluten Messung von E_0 würden sich große Schwierigkeiten entgegenstellen, da eine elektrometrische Messung wegen zu großer



J Intensität des Thalliumbogens B (Fig. 8).
d vom Absorptionsgefäß durchgelassene modulierte Intensität,
s Schwärzungsskale.

Fig. 11.

Elektrometerkapazität naturgemäß versagt. Die Aufhellung der Kerrzelle als Spannungsmaß zu benutzen, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis. Sieht man davon ab, an der Kerrzelle eine Gleichstromvorspannung anzulegen, so genügt die relative Kenntnis von E_0 in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz n. Nun ist E_0 proportional dem Maximalstrom i_0 im Lechersystem und kann also daraus in seinem Relativverlauf leicht gemessen werden.

δ wird durch Aufnahme der Resonanzkurve in folgender Weise ermittelt: Bei einer bestimmten Stellung der Funkenstrecke des Oszillators wird dessen Dekrement δ_1 und das Dekrement des Meßkreises δ' in bekannter Weise als Summe $\delta_1 + \delta'$ erhalten, dann wird

die Funkenstrecke vergrößert und nach Einstellung der alten Wellenlänge $\delta_2 + \delta'$ gemessen. Bei der ersten Messung des Dekrements war der Maximalstrom i_1, bei der zweiten Messung i_2. $\frac{E_0^2}{\delta}$ ist dann

$$\frac{E_0^2}{\delta} \backsim \frac{i_1^2 + i_2^2}{\delta_1 + \delta_2}, \tag{4}$$

unabhängig von der Dämpfung δ' des Meßkreises.

Ein Beispiel dieser Messungen, also den Relativverlauf der wirksamen Spannung an der Kerrzelle mit der Modulationsfrequenz n zeigt Fig. 12.

Bei den höchsterreichten Frequenzen (unter 30 cm) arbeitet der Oszillator nicht mehr zuverlässig genug. Das Frequenzband wird breit und es treten störende Oberschwingungen auf, deren Intensität in kurzen Zeiten variieren kann.

§ 13. Kontrollen zu den Messungen.

a) Einfluß des Teslafeldes des Oszillators auf Resonanzlampe und Absorptionsgefäß. Es konnte bei abgeschalteter Bogenlampe B und bei laufendem Sender an der Kerrzelle kein Aufleuchten von Resonanzlampe R oder Absorptionsgefäß A beobachtet werden. Hingegen beeinflußte das Teslafeld etwas die Absorption im Absorptionsgefäß. Die Absorption war bei laufendem Sender etwas stärker, wohl infolge Vermehrung der Atomzahl im metastabilen Zustand $2\,^3P_2$ durch das Teslafeld*. Die in Abschnitt 12 a) beschriebene Annäherung der Absorptionskurve an die Emissionskurve wurde daher bei laufendem Sender durchgeführt.

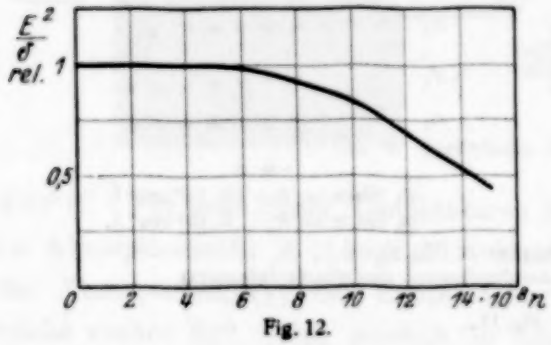


Fig. 12.

b) Einfluß des Magnetfeldes der elektrischen Öfen. Die magnetischen Feldstärken der Heizströme in den Öfen um die Resonanzlampe und das Absorptionsrohr sind etwas verschieden. So entsteht die Frage, ob nicht der dadurch hervorgerufene Unterschied des zwar bei diesen Feldstärken sehr geringen, aber bei der Empfindlichkeit der Ab-

* Ein solcher Einfluß elektrischer Felder ist lange bekannt; siehe E. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.

sorptionsmethode doch vielleicht merklichen Zeemaneffekts die Messungen stören könnte. Doch änderte kurzes Ausschalten des Heizstromes an der Resonanzlampe oder am Absorptionsgefäß nichts an der Helligkeit der Lampe noch an der Absorption.

§ 14. Versuchsergebnisse. Es sollen hier die Ergebnisse zusammengestellt werden, die zum qualitativen Nachweis einer Aufspaltung der Lichtfrequenz in Teilfrequenzen führen. Der nächste Abschnitt geht auf die quantitativen Fragen näher ein.

Die als Schwärzungen der photographischen Platte erhaltenen Aufhellungsintensitäten d werden durch Division durch die Bogenlampen

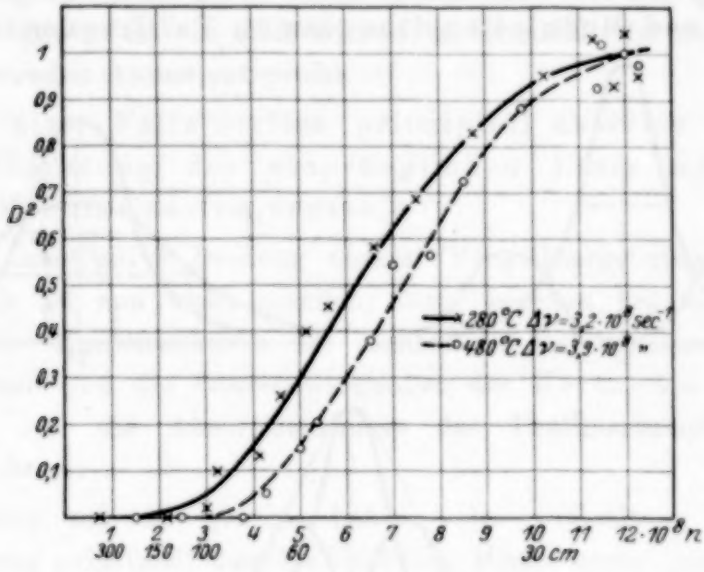


Fig. 13.

intensitäten J (Fig. 8) auf gleiche Lampenintensitäten bezogen und weiter durch Dividieren durch E^2/δ (Gleichung 4) auf gleiche wirksame Spannungen reduziert.

Diese Werte sind für beide Meßtemperaturen als Funktion der Modulationsfrequenz n in Fig. 13 eingetragen, indem die Meßpunkte bei $12 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ für beide Temperaturen zu einem Mittelwert zusammengenommen und dieser Wert gleich 1 gesetzt wurde.

Man erkennt: Die Aufhellung D^2 nimmt mit steigender Frequenz n stark zu. Es ist damit qualitativ Aufspaltung der Lichtfrequenz in Teilfrequenzen nachgewiesen. Leider sind die Messungen bei den höchsterreichten Frequenzen nicht genau genug (hauptsächlich infolge ungenauer Kenntnis der wirksamen Spannung an der Kerrzelle, siehe Abschnitt 11b), um entscheiden zu können, ob für

diese Frequenzen die Aufhellung einem Grenzwert zustrebt, wie es im Falle voller Aufspaltung zu erwarten ist (siehe Fig. 7).

Der Kurventyp stimmt für beide Meßtemperaturen mit dem aus der Emissionskurve (Fig. 7, Abschnitt 7) berechneten weitgehend überein.

Die Aufhellung bei der höheren Meßtemperatur steigt langsamer an mit wachsender Modulationsfrequenz n als die bei der niedrigen Temperatur. Dieser Verlauf entspricht qualitativ den Erwartungen infolge größerer Dopplerbreite der ursprünglichen Linie bei höherer Temperatur.

§ 15. Zur quantitativen Deutung der Ergebnisse. Das Versuchsergebnis bestätigt qualitativ die Superposition von Lichtfrequenz und Modulationsfrequenz zu Teilfrequenzen.

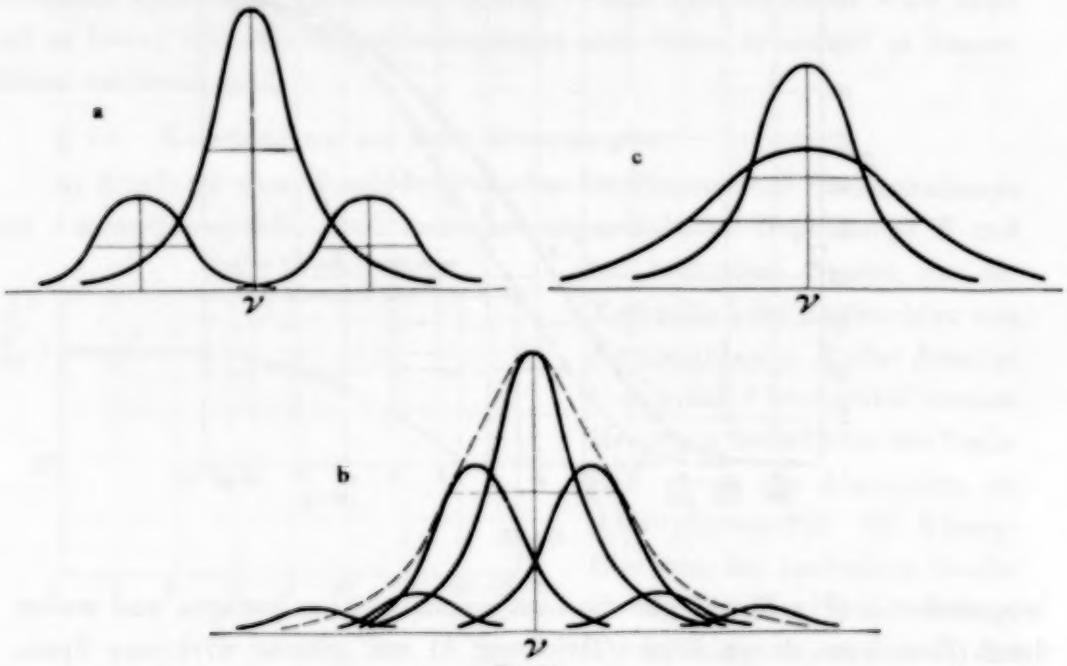


Fig. 14.

Eine quantitative Fassung dieses Ergebnisses müßte Auskunft geben über Intensität und Struktur der Teilfrequenzlinien und deren Abstand von der ursprünglichen Linie. Es sind hierbei drei Fälle in Betracht zu ziehen, die in Fig. 14 veranschaulicht sind.

a) Die Modulationsfrequenz ist rein sinusförmig. (Die Emissionskurve sei stets durch dieselbe Verteilungsfunktion gegeben, entsprechend einer Dopplerbreite und natürlicher Strahlungsdämpfung.) Dann ist ein Aufspaltungsbild nach Fig. 14a zu erwarten. Die Teilfrequenzen sind bei genügend hoher Modulationsfrequenz n getrennt von der ursprünglichen Linie.

b) Die Modulationsfrequenz enthalte neben Grundschwingung n eine beliebige Anzahl anderer Schwingungskomponenten geringerer Intensität. Das Aufspaltungsbild wird jetzt beispielsweise durch Fig. 14 b gegeben. In diesem Falle wird im Spektralapparat die resultierende Kurve von Grundfrequenz und Teilfrequenzband wahrzunehmen sein. Diese resultierende Kurve hat eine größere Halbwertsbreite als die ursprüngliche Linie. Die Aufspaltung ist nicht vollkommen, es tritt lediglich eine Linienverbreiterung ein.

c) Treten im Frequenzband der Modulationsfrequenz auch unperiodische Schwingungsvorgänge auf, so erhalten wir das Bild Fig. 14 c. Die ursprüngliche Linie ist zu einem breiten Band mit sehr großer Halbwertsbreite geworden, ein Bild, wie es im Grenzfall der Stoßdämpfung der emittierenden Atome entspricht.

Alle diese Fälle stellen prinzipiell dasselbe dar, eben die Überlagerung der ursprünglichen Linie mit irgendwelchen Modulationsfrequenzen.

Eine quantitative Deutung unseres Versuchsergebnisses im Sinne dieser Fälle ist nun nicht möglich; denn ungenau bekannt sind: die Struktur der Emissionskurve des Lichtes der Resonanzlampe und das Frequenzband und die Oberschwingungen des Hertzschen Oszillators; unbekannt ist: die Absorptionskurve des Thalliumdampfes im Absorptionsrohr A.

Da aber, wie wir gesehen haben, volle Aufspaltung und Linienverbreiterung prinzipiell dasselbe bedeuten, leistet unser qualitatives Ergebnis vollauf den gesuchten Nachweis der Superposition von ν und n.

§ 16. Frequenzmodulation als Lichtquantenunterteilung. Die Überlagerung von ν und n ist eine Interferenzerscheinung. Es ist die Frage, ob hierbei in besonderen Fällen Abweichungen von der klassischen Theorie auftreten, die auf eine Quantenstruktur der emittierten Strahlung hindeuten. Solche Abweichungen sind bisher nicht gefunden worden. In dem besonderen Falle, daß als Lichtquelle bewegte Atome verwendet werden, hat Einstein* die zu erwartenden Erscheinungen der Frequenzmodulation für Kanalstrahlatome aus der klassischen Theorie vorausberechnet. Die von mir daraufhin durchgeführten Versuche, über die in Abschnitt 1 bereits berichtet ist, haben diese Theorie bestätigt.

---

* A. Einstein, Berl. Ber. 1926, S. 334.

Ebenso lassen die hier durchgeführten Versuche keine Schlüsse auf irgendwelche Quantenstruktur der ursprünglichen Strahlung zu.

Nimmt man an, daß das Atom ein Lichtquant als fortlaufenden Wellenzug emittiert, für den sich aus der Größe der Leuchtzeit 10^{-8} sec eine Länge von einigen Metern berechnet, so würden in unserem Versuch Teile von Lichtquantstücken (bis zu 12 cm) noch durch die Modulationsfrequenz moduliert worden sein. Unser Versuchsergebnis weist aus, daß auch für solche Lichtquantstücke das Gesetz der Superposition zweier Wellenzüge Gültigkeit behält.

Zusammenfassung.

Die in der Technik der elektrischen Schwingungen alltägliche Erscheinung der Überlagerung einer Grundwelle und einer Modulationswelle wird in neuer Versuchsweise auf Lichtwellen ausgedehnt: Die grüne Thalliumlinie wird durch elektrische Wellen von 1 m bis 24 cm Wellenlänge unter Anwendung des Kerreffekts moduliert und das Auftreten von Teilfrequenzen nachgewiesen.

Zum Nachweis der Teilfrequenzen wird als Lichtquelle eine Resonanzlampe und als Spektralapparat ein Absorptionsrohr mit Thalliumdampf verwendet.

Herrn Prof. Pohl danke ich für das stete Interesse an dieser Untersuchung. Außerdem schulde ich der Helmholtzgesellschaft Dank für die Bereitstellung der Mittel zu ihrer Durchführung.

Göttingen, I. Physikalisches Institut, Dezember 1927.

Die Struktur des Kobaltspektrums II.

Von **M. A. Catalán** in Madrid.

(Eingegangen am 3. Dezember 1927.)

Neue Terme der drei Niveaugruppen (tiefe, mittlere und hochliegende Terme) des Spektrums werden nachgewiesen, sie gehören dem Dublett- und Quartettsystem an. Durch Kombination dieser Terme untereinander und mit den bereits bekannten des Spektrums konnten mehr als 700 Linien neu eingeordnet werden, so daß nunmehr im Co-Bogen rund 1200 Linien klassifiziert sind. Die tiefen Terme gehören zu mindestens zwei verschiedenen Konfigurationen der Außenelektronen, nämlich zu $d^7 s^2$ und $d^8 s^1$. Sie sind in Übereinstimmung mit der Voraussage der Theorie von Hund.

Über die Struktur des Co-Bogenspektrums hat Walters* eine vorläufige Note publiziert, eingehender ist sie von Catalán und Bechert** untersucht worden. Mit Hilfe neuer Absorptionsmessungen im Unterwasserfunkenspektrum konnten Meggers und Walters*** vor kurzem eine Reihe weiterer Niveaus zu den bereits bekannten hinzufügen. Wir haben gleichzeitig und unabhängig davon dieselben Terme und eine Anzahl neuer gefunden, deren Kombinationen wir in der vorliegenden Arbeit beschreiben wollen. Sie ist als Fortsetzung der ersten Co-Arbeit von Catalán und Bechert gedacht; die Diskussion unserer Resultate werden wir in einer Note bringen, die bald erscheinen soll.

Tabelle 1 enthält alle jetzt bekannten Terme des Co-Bogenspektrums, die uns hinreichend sicher erscheinen: das sind erstens die Terme der alten Arbeit bis auf *m* und *l*****, die wir nicht als völlig sicher ansehen möchten, außerdem alle Terme von Meggers und Walters außer 21, 24, 25, 26, 27, 29 — wir haben sie aus dem gleichen Grunde wie vorher gestrichen — und schließlich die von uns neu gefundenen Niveaus. Alle diese Terme haben wir nach ihrer Lage und Kombinationsmöglichkeit in tiefe, mittlere und hohe Terme eingeteilt (Terme I, II, III). In der Tabelle findet sich zuerst die alte Bezeichnung, wie sie in den bereits zitierten Arbeiten verwendet wurde, dann die neue, die im wesentlichen der von Russell-Saunders vorgeschlagenen gleicht; der vorgesetzte kleine Buchstabe numeriert die Terme ihrer Lage im Niveauschema nach, wobei wir wie gewöhnlich mit dem Grundterm beginnen, der große lateinische Buchstabe gibt den *l*-Wert, obere Indizes die Multiplizität, untere die innere Quanten-

* F. M. Walters, Journ. Wash. Acad. October 1924.

** M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.

*** W. F. Meggers und F. M. Walters, Sc. Pap. Bur. Stand. No. 551, 1927.

**** Die Bezeichnung ist die gleiche wie in den oben genannten Arbeiten.

Tabelle 1. Termtabelle.

Terme I.

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenzen	Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenzen
f_6^1	a^4F_6	0		p_3^2	b^4P_3	15 183,98	
			815,98				589,96
f_4^1	a^4F_4	815,98		p_2^2	b^4P_2	15 773,94	
			590,85				421,60
f_3^1	a^4F_3	1 406,83		p_1^2	b^4P_1	16 195,54	
			402,47				
f_2^1	a^4F_2	1 809,30			$^2G_5$	16 467,80	
f_5^2	b^4F_5	3 482,76		P_2^1?	a^2D_2	16 470,60	
			659,85				765,80 –307,52
f_4^2	b^4F_4	4 142,61			a^2D_3	16 778,12	
			547,49				
f_3^2	b^4F_3	4 690,10			$^2G_4$	17 233,60	
			385,65				
f_2^2	b^4F_2	5 075,75			a^2P_2	18 389,51	
							385,48
F_4^1	a^2F_4	7 442,39			a^2P_1	18 774,99	
			1018,38				
F_3^1	a^2F_3	8 460,77			b^2P_2	20 500,70	
							715,16
p_3^1	a^4P_3	13 795,44			b^2P_1	21 215,86	
			240,76				
p_2^1	a^4P_2	14 036,20			b^2D_3	21 920,06	
			362,95				1232,45
p_1^1	a^4P_1	14 399,15			b^2D_2	23 152,51	

Terme II.

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenzen
$\bar{\psi}_6^1$	$^6F''_6$	23 611,72	
			243,89
$\bar{\psi}_5^1$	$^6F''_5$	23 855,61	
			470,44
$\bar{\psi}_4^1$	$^6F''_4$	24 326,05	
δ_5^1	$^6D'_5$	24 627,78	407,18
$\bar{\psi}_3^1$	$^6F''_3$	24 733,23	
			307,88
$\bar{\psi}_2^1$	$^6F''_2$	25 041,11	
			641,55
γ_7^1	$^6G'_7$	25 137,95	
			191,61
$\bar{\psi}_1^1$	$^6F''_1$	25 232,72	
			430,74
δ_4^1	$^6D'_4$	25 269,33	
γ_6^1	$^6G'_6$	25 568,69	470,50
			368,83
δ_3^1	$^6D'_3$	25 739,83	
γ_5^1	$^6G'_5$	25 937,52	323,30
			294,44
δ_2^1	$^6D'_2$	26 063,13	
γ_4^1	$^6G'_4$	26 231,95	187,20
δ_1^1	$^6D'_1$	26 250,33	
			217,94
γ_3^1	$^6G'_3$	26 449,90	
			147,65
γ_2^1	$^6G'_2$	26 597,55	

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenzen
f_5^1	$a^4F'_5$	28 345,80	
			431,39
f_4^1	$a^4F'_4$	28 777,19	
			439,13
g_6^1	$a^4G'_6$	28 845,16	
			424,52
f_3^1	$a^4F'_3$	29 216,32	
g_5^1	$a^4G'_5$	29 269,68	
			346,73
d_4^1	$a^4D'_4$	29 294,49	
			465,41
f_2^1	$a^4F'_2$	29 563,05	
			654,25
g_4^1	$a^4G'_4$	29 735,09	
			367,81
d_3^1	$a^4D'_3$	29 948,74	
			494,82
g_3^1	$a^4G'_3$	30 102,88	
			298,99
d_2^1	$a^4D'_2$	30 443,56	
d_1^1	$a^4D'_1$	30 742,55	
G_5^1	$a^2G'_5$	31 699,61	
			1033,38
F_4^1	$a^2F'_4$	31 871,09	
			754,15
d_4^2	$b^4D'_4$	32 027,42	
			627,03
g_6^2	$b^4G'_6$	32 430,56	
			34,10
g_5^2	$b^4G'_5$	32 464,66	
d_3^2	$b^4D'_3$	32 654,45	
G_4^1	$a^2G'_4$	32 732,99	
			496,15
F_3^1	$a^2F'_3$	32 781,64	
			708,64
f_5^2	$b^4F'_5$	32 841,91	
d_2^2	$b^4D'_2$	33 150,60	
g_4^2	$b^4G'_4$	33 173,30	
			315,17
G_5^2	$b^2G'_5$	33 439,64	
			298,44
d_1^2	$b^4D'_1$	33 449,04	
			501,02
D_3^1	$a^2D'_3$	33 462,80	
			693,86
f_4^2	$b^4F'_4$	33 466,78	
			479,03
g_3^2	$b^4G'_3$	33 674,32	
f_3^2	$b^4F'_3$	33 945,81	
			889,58
G_4^2	$b^2G'_4$	34 133,50	
			250,30
f_2^2	$b^4F'_2$	34 196,11	
D_2^1	$a^2D'_2$	34 352,38	
F_4^2	$b^2F'_4$	35 450,51	
			879,28
D_3^2	$b^2D'_3$	36 092,40	
F_3^2	$b^2F'_3$	36 329,79	
			782,66
D_2^2	$b^2D'_2$	36 875,06	
d_4^3	$c^4D'_4$	39 649,04	
			696,79
d_3^3	$c^4D'_3$	40 345,83	
			481,80
1_3	$[D'_3]$	40 621,51	
d_2^3	$c^4D'_2$	40 827,63	
			274,01
d_1^3	$c^4D'_1$	41 101,64	
f_5^3	$c^4F'_5$	41 225,4	
			↓ 692,8 → ↓
g_6^3	$c^4G'_6$	41 528,3	

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenzen
$\bar{f}_4^3$	$c^4F'_4$	41 918,2	
2_3	$a^4P'_3$	41 968,74	740,7
3_1	$a^4P'_1$	41 969,78	515,8 13,83
4	$a^4P'_2$	41 982,57	– 12,79
g_5^3	$c^4G'_5$	42 269,0	
$\bar{f}_3^3$	$c^4F''_3$	42 434,0	541,6
a_5		42 609,4	362,7
$\bar{f}_2^3$	$c^4F'_2$	42 796,7	
g_4^3	$c^4G'_4$	42 810,6	
	$(a^2P'_1)$	43 130,13	388,8
g_3^3	$c^4G'_3$	43 199,4	– 133,34
5_3	$(m^2F'_3)$	43 242,89	
22	$(a^2P'_2)$	43 263,47	– 155,61
b_5		43 294,9	
6_4	$(m^2F'_4)$	43 398,50	
	$(n^2F'_3)$	43 425,63	
7_3	$(m^2P'_2)$	43 537,62	– 129,47
8_4	$(n^2F'_4)$	43 555,10	
c_4	$[o^2F'_4]$	43 847,86	
	$(m^2D'_3)$	43 911,36	– 10,39
9_3	$(m^2D'_2)$	43 921,75	354,01
	$(^2D'_2)$	44 162,1	
i_3	$[o^2F'_2]$	44 201,87	
n_1	$[^2S'_1]$	44 453,0	
23	$23_{3,2}$	44 555,6	
10_2	$(^4P'_2)$	45 904,66	
11_4	$[F'_4\,D'_4]$	45 971,09	
12_3	$[D'_3\,F'_3]$	46 002,76	
13_2	$[D'_2\,P'_2]$	46 186,33	
	$[D'_2\,P'_2]$	46 259,97	
28	$[F'_3\,D'_3]$	46 329,60	
14_2	$[D'_2\,P'_2]$	46 562,74	
15_3	$[D'_3\,P'_2]$	46 671,89	
16_2	$[D'_2\,P'_2]$	46 685,36	
17_4	$m^4D'_4$	46 872,53	519,32
18_3	$m^4D'_3$	47 393,85	218,27
31	$m^4D'_2$	47 612,12	293,09
	$m^4D'_1$	47 905,21	
30		47 981,7	
	$n^4D'_4$	48 217,32	226,35
19_3	$n^4D'_3$	48 443,67	102,28
20	$n^4D'_2$	48 545,95	25,69
32	$n^4D'_1$	48 571,64	

Terme III.

Alte Bezeichnung	Neue Bezeichnung	Termwert	Differenz		
	a^4F_5	44 781,94			
			323,45		
	a^4F_4	45 105,39			
y_6^1	a^6F_6	45 675,88	770,98		
	a^4F_3	45 876,37		547,00	
	a^2F_4	45 924,79	498,63		
y_5^1	a^6F_5	46 222,88			
				483,82	821,00
	a^4F_2	46 375,00			
y_4^1	a^6F_4	46 706,70			
	a^2F_3	46 745,79		383,78	
y_3^1	a^6F_3	47 090,48			
				274,06	
y_2^1	a^6F_2	47 364,54			
f_5^m	β^4F_5	47 524,42	677,14	163,78	
y_1^1	a^6F_1	47 528,32			
f_4^m	β^4F_4	48 201,56			
			516,90		
f_3'	β^4F_3	48 718,46			
			359,87		
f_2^m	β^4F_2	49 078,33			
Vorläufige Bezeichnung					
$\alpha_{4,3}$	$[^4D_4, {}^4P_3]$	51 042,19			
β_4	$[^4D_4]$	51 053,02			
γ_7	$[H_7]$	51 142,57			
δ_5	$[^4F_5]$	51 170,14			
ε_6	$[H_6]$	51 174,26			
ζ_4	$[F_4]$	51 199,82			
$\eta_{3,2}$	$[^4D_3, {}^4P_2]$	51 200,7			
$\vartheta_{6,5}$	$[^4G_6, {}^4F_5]$	51 203,80			
$\iota_{5,4}$	$[^4G_5, {}^4F_4]$	51 267,96			
$\varkappa_3$	$[D_3]$	51 560,75			
λ_3	$[F_3]$	52 070,08			
$\mu_{4,3}$	$[F_4, D_3]$	52 094,98			
$\nu_{4,3}$	$[F_4, D_3]$	52 121,26			
ξ_3	$[D_3]$	52 460,04			
o_4	$[F_4]$	52 716,62			
π_5	$[^4F_5]$	52 864,28			
ϱ_3	$[F_3]$	52 970,60			
$\sigma_{3,2}$	$[F_3, D_2]$	53 343,29			

Tabelle 2. Intensitäten der Co-Multipletts.
I. Dublettsystem. Kombinationen zwischen den Termen I und II.

	$^2G_5$	$^2G_4$		$^2G_5$	$^2G_4$		$^2G_5$	$^2G_4$
$a^2G'_5$	40–20–20–6–II	(2)	$a^2F'_4$	6–7–6–1–III	(1)	$a^2D'_3$	—	(1)
$a^2G'_4$	(3)	?	$a^2F'_3$	—	4–4–5–1–III	$a^2D'_2$	—	—
$b^2G'_5$	12–8–8–2–III	(1)	$b^2F'_4$	25–15–12–8–II	(1)	$b^2D'_3$	—	?
$b^2G'_4$	3–4–3–2–II	10–8–8–2–III	$b^2F'_3$	—	15–12–10–4–II	$b^2D'_2$	—	—

	a^2D_3	a^2D_2		a^2D_3	a^2D_2		a^2D_3	a^2D_2
$a^2G'_5$	—	—	$a^2F'_4$	2–3?–3?–III?	—	$a^2D'_3$	20–20–20–4–III	(3)
$a^2G'_4$	(1)	—	$a^2F'_3$	ber.	(3)	$a^2D'_2$	2–3–2–1–II	10–10–10–3–II
$b^2G'_5$	—	—	$b^2F'_4$	—	—	$b^2D'_3$	20–15–12–2–III	8–3?–1–III
$b^2G'_4$	(1)	—	$b^2F'_3$	6–?–?–IV?	(1)	$b^2D'_2$	(1)	2–8–5–1–IV A

	a^2P_2	a^2P_1		a^2P_2	a^2P_1		a^2P_2	a^2P_1
$a^2G'_5$	—	—	$a^2F'_4$	—	—	$a^2D'_3$	15–10–8–4–II	—
$a^2G'_4$	—	—	$a^2F'_3$	(2)	—	$a^2D'_2$	(4)	15–7–6–Tr.–III
$b^2G'_5$	—	—	$b^2F'_4$	—	—	$b^2D'_3$	12–10–10–3–II	—
$b^2G'_4$	—	—	$b^2F'_3$	ber.	—	$b^2D'_2$	2–2?–1?–III?	8–4?–3?–2?–II?

	b^2D_3	b^2D_2		b^2D_3	b^2D_2		b^2D_3	b^2D_2
$a^2D'_3$	(2)	ber.	$b^2D'_3$	10–8–5–III	(2)	$b^2F'_4$	5–2–1–III	ber.
$a^2D'_2$	(2)	(10)	$b^2D'_2$	(3)	4–1–IV	$b^2F'_3$	4–2–1–III	(4)

	$b\,^2P_2$	$b\,^2P_1$		$b\,^2P_2$	$b\,^2P_1$		$b\,^2P_2$	$b\,^2P_1$
$a\,^2D'_3$	6–5–2–III	—	$b\,^2D'_3$	ber.	—	$b\,^2F'_4$	—	—
$a\,^2D'_2$	(2)	2–1–IV	$b\,^2D'_2$	?	ber.	$b\,^2F'_3$	(1)	—

	$^2G_5$	$^2G_4$	$a\,^2D_3$	$a\,^2D_2$	$a\,^2P_2$	$a\,^2P_1$
$(m\,^2F'_4)$	6–5–4–1–III	ber.	10–10–7–3–II	—	—	—
$(m\,^2F'_3)$	—	4–4–3–Tr. III	5–8–5–1–III	7–7–5–2–II	ber.	—
$(n\,^2F'_4)$	7–6–4–2–II	ber.	12–10–8–5–II	—	—	—
$(n\,^2F'_3)$	—	5–5–3–1–II	5–8–4–1–III	12–9–8–5–II	ber.	—
$(m\,^2D'_3)$	—	ber.	20–20–15–10–II	6–7–4–3–II	(2)	—
$(m\,^2D'_2)$	—	—	10–12–6–1–III	9–8–6–4–II	?	3–3–2–Tr. III
$(a\,^2P'_2)$	—	—	8–10–6–2–II	2–2–2–Tr. III	(2)	ber.
$(a\,^1P'_1)$	—	—	—	9–6–6–3–II	2–2–2–Tr. III	4–3–2–Tr. III

Kombinationen zwischen den Termen I — II.

	$a\,^2F_4$	$a\,^2F_3$		$a\,^2F_4$	$a\,^2F_3$		$a\,^2F_4$	$a\,^2F_3$
$a\,^2G'_5$	6–Tr. IV (8)	—	$a\,^2F''_4$	5–V (9)	(2)	$a\,^2D'_3$	(7)	(1)
$a\,^2G'_4$	(1)	5–V (8)	$a\,^2F''_3$	?	6–V (8)	$a\,^2D'_2$	—	(7)
$b\,^2G'_5$	5–V (10)	—	$b\,^2F''_4$	(2)	(10)	$b\,^2D'_3$	?	ber.
$b\,^2G'_4$	(2)	3–V (8)	$b\,^2F''_3$	ber.	(2)	$b\,^2D'_2$	—	?

II. Quartettsystem. Kombinationen I und II.

	$a\,^4P_3$	$a\,^4P_2$	$a\,^4P_1$	$b\,^4P_3$	$b\,^4P_2$	$b\,^4P_1$
$a\,^4P'_3$	7–7–6–2–II	6–6–5–2–II	—	20–15–12–12–I	(5)	—
$a\,^4P'_2$	6–5–4–1–III	3–4–3–1–II	5–7–4–1–III	20–15–12–8–II	5–5–4–1–III	?
$a\,^4P'_1$	—	6–5–4–2–II	2–4–2–III A	—	15–6–5–4–I	(4)
$m\,^4D'_4$	3–2r–1–III	—	—	10–5–5–3–II	—	—
$m\,^4D'_3$	(1)	(1)	—	5–5–3–Tr. III	5–4–3–Tr. III	—
$m\,^2D'_2$	ber.	(1)	ber.	2–2–1–III	?	7–5–4–Tr. III
$m\,^4D'_1$	—	ber.	ber.	—	2–1–Tr. III	6–5–4–Tr. III
$n\,^4D'_4$	(1)	—	—	6–3–2–Tr. III	—	—
$n\,^4D'_3$	(1)	(1)	—	3–2–1–III	5–5–3–Tr. III	—
$n\,^4D'_2$	ber.	ber.	(3)	1–Tr. IV	3–2–1–III	4–5–2–III
$n\,^4D'_1$	—	ber.	—	—	2–1–Tr. IV	3–3–1–III

Kombinationen II und III.

	$a\,^4F_5$	$a\,^4F_4$	$a\,^4F_3$	$a\,^4F_2$		$a\,^4F_5$	$a\,^4F_4$	$a\,^4F_3$	$a\,^4F_2$
$a\,^4G'_6$	4–1? Tr.? III? (7)	—	—	—	$b\,^4G'_6$	8–4–2–III(10)	—	—	—
$a\,^4G'_5$	2–V (6)	(6)	—	—	$b\,^4G'_5$	(7)	6–3?–2? III?(10)	—	—
$a\,^4G'_4$	ber.	(4)	(6)	—	$b\,^4G'_4$	ber.	(7)	2–V (6)	—
$a\,^4G'_3$	—	(2)	(3)	(4)	$b\,^4G'_3$	—	ber.	(8)	2–V (6)
$a\,^4F'_5$	15–3–2–III (10)	(3)	—	—	$b\,^4F'_5$	(10)	(6)	—	—
$a\,^4F'_4$	(2)	8–1?–IV?(10)	2–V (3)	—	$b\,^4F'_4$	(8)	(3)	(8)	—
$a\,^4F'_3$	—	(3)	5–3–3–3–I (8)	(4)	$b\,^4F'_3$	—	(6)	(3)	ber.
$a\,^4F'_2$	—	—	(3)	5–2–1–III(7)	$b\,^4F'_2$	—	—	(2)	(8)
$a\,^4D'_4$	40–4–3–III (10)	(2)	ber.	—	$b\,^4D'_4$	3–V (8)	ber.	(1)	—
$a\,^4D'_3$	—	12–V (9)	(5?)	ber.	$b\,^4D'_3$	—	(7)	1–1–IV(4)	ber.
$a\,^4D'_2$	—	—	10–V (9)	(4)	$b\,^4D'_2$	—	—	(7)	(3)
$a\,^4D'_1$	—	—	—	8–V (7)	$b\,^4D'_1$	—	—	—	(6)

III. Interkombinationen zwischen Dublett- und Quartettsystem. Kombinationen I und II.

	$^2G_5$	$^2G_4$		$^2G_5$	$^2G_4$		$^2G_5$	$^2G_4$
$a\,^4G'_6$	ber.	—	$a\,^4F'_5$	ber.	ber.	$a\,^4D'_4$	(1)	ber.
$a\,^4G'_5$	(1)	ber.	$a\,^4F'_4$	ber.	ber.	$a\,^4D'_3$	—	ber.
$a\,^4G'_4$	ber.	(1)	$a\,^4F'_3$	—	ber.	$a\,^4D'_2$	—	ber.
$a\,^4G'_3$	—	ber.	$a\,^4F'_2$	—	—	$a\,^4D'_1$	—	—
$b\,^4G'_6$	?	—	$b\,^4F'_5$	(4)	ber.	$b\,^4D'_4$	(4)	ber.
$b\,^4G'_5$	8–6–6–2–II (6)	ber.	$b\,^4F'_4$	2–3?–3?–3?–1?(3)	(2)	$b\,^4D'_3$	—	ber.
$b\,^4G'_4$	3–2–1?–III? (3)	(1)	$b\,^4F'_3$	—	(3)	$b\,^4D'_2$	—	—
$b\,^4G'_3$	—	ber.	$b\,^4F'_2$	—	—	$b\,^4D'_1$	—	—

	$a\,^2D_3$	$a\,^2D_2$		$a\,^2D_3$	$a\,^2D_2$		$a\,^2D_3$	$a\,^2D_2$
$a\,^4G'_6$	—	—	$a\,^4F'_5$	—	—	$a\,^4D'_4$	5–5–3–III (7)	—
$a\,^4G'_5$	—	—	$a\,^4F'_4$	(2)	—	$a\,^4D'_3$	2–2–1–III (6)	10–10–5–2–II (10)
$a\,^4G'_4$	ber.	—	$a\,^4F'_3$	(1)	(1)	$a\,^4D'_2$	(3)	8–8–6–2–III (8)
$a\,^4G'_3$	(2)	ber.	$a\,^4F'_2$	ber.	ber.	$a\,^4D'_1$	—	—
$b\,^4G'_6$	—	—	$b\,^4F'_5$	—	—	$b\,^4D'_4$	ber.	—
$b\,^4G'_5$	—	—	$b\,^4F'_4$	(1)	—	$b\,^4D'_3$	(2)	ber.
$b\,^4G'_4$	ber.	—	$b\,^4F'_3$	ber.	(1)	$b\,^4D'_2$	ber.	(1)
$b\,^4G'_3$	(1)	ber.	$b\,^4F'_2$	ber.	1–2–1 Tr. III A (1)	$b\,^4D'_1$	—	ber.
$c\,^4G'_6$	—	—	$c\,^4F'_5$	—	—	$c\,^4D'_4$	5–6?–3? Tr. III (2 *D*)	—
$c\,^4G'_5$	—	—	$c\,^4F'_4$	ber.	—	$c\,^4D'_3$	2–2–1–III (2 *u*)	4–4–4–2–II (3)
$c\,^4G'_4$	ber.	—	$c\,^4F'_3$	ber.	ber.	$c\,^4D'_2$	ber.	2–2–2 Tr. III (4)
$c\,^4G'_3$	ber.	ber.	$c\,^4F'_2$	ber.	(1)	$c\,^4D'_1$	—	(1)

Kombinationen II und III.

	$a\,^4F_5$	$a\,^4F_4$	$a\,^4F_3$	$a\,^4F_2$		$a\,^2F_5$	$a\,^4F_4$	$a\,^4F_3$	$a\,^4F_2$
$a\,^2G'_5$	ber.	6–V (8)	—	—	$b\,^2G'_5$	ber.	(2)	—	—
$a\,^2G'_4$	ber.	(5)	2–V (1)	—	$b\,^2G'_4$	ber.	ber.	(1)	—
$a\,^2F'_4$	(5)	3–11–V (8)	ber.	—	$b\,^2F'_4$	ber.	ber.	ber.	—
$a\,^2F'_3$	—	(1)	(5)	ber.	$b\,^2F'_3$	—	ber.	ber.	ber.
$a\,^2D'_3$	—	(3)	(1)	ber.	$b\,^2D'_3$	—	ber.	ber.	ber.
$a\,^2D'_2$	—	—	(1)	ber.	$b\,^2D'_2$	—	—	ber.	ber.

zahl; ferner haben die Terme der Gruppe II einen Strich bekommen, um sie beim Anschreiben der Kombinationen gleich kenntlich zu machen, runde Klammern sollen anzeigen, daß bei solchen Termen die Quantenzahlen nicht ganz sicher sind, bei Termen mit eckigen Klammern ist die Unsicherheit noch größer, dort stellt die Bezeichnung nur einen provisorischen Deutungsversuch dar. Dagegen ist bei allen aufgeführten Termen ihre Realität durch Nachweis einer Reihe von Kombinationen einwandfrei festgestellt. Die Niveaus oberhalb 51000 cm^{-1} haben wir durch eine besondere, vorläufige Bezeichnung von den übrigen unterschieden, sie führen kleine griechische Buchstaben. Die Unsicherheit in der Zuordnung der azimutalen Quantenzahlen zu manchen der Niveaus bringt es mit sich, daß wir die sicheren Terme nicht durchweg mit a, b, c durchnumerieren konnten, für die höheren Terme ist deshalb m, n und für die Gruppe III α, β, γ gewählt worden.

Angerer und Joos* hatten in ihren Absorptionsmessungen nur Linien bekommen, die von $a\,^4F$ und $b\,^4F$ ausgehen, Meggers und Walters**, die mit viel stärkerer Anregung arbeiteten, führen eine ganze Anzahl Linien auf, die sie den 3 Termen $a\,^4F$, $b\,^4F$ und $a\,^2F$ zuordnen konnten. Es gelang uns, in ihren Tabellen noch Kombinationen der schon ziemlich hoch liegenden Terme $b\,^4P$ und $a\,^2D$ nachzuweisen. Dhein*** hat unter seinen selbstumgekehrten Linien (dort mit R bezeichnet) sogar $a\,^2G$-Kombinationen.

Die größte Mehrzahl der neuen Terme sind wieder verkehrte Terme, wie es auch alle früheren gewesen waren, aber es findet sich auch ein teilweise verkehrter Term ($a\,^4P'$) und regelrechte Terme ($a\,^2D$ und die weniger sicheren $a\,^2P'$, $m\,^2F''$, $n\,^2F'$, $m\,^2D'$).

Landés Intervallregel ist bei den neuen Quartettermen schlecht erfüllt, wie die folgende kleine Liste zeigt.

Gruppe II	$a\,^4P'$	theoretisch: 5 : 3	beobachtet: 5	: −4,5
	$m\,^4D'$	7 : 5 : 3	7	: 2,9 : 3,9
	$n\,^4D'$	7 : 5 : 3	7	: 3,2 : 0,8
Gruppe III	$\alpha\,^4F$	9 : 7 : 5	2,9 : 7	: 4,5

In Tabelle 2 haben wir die Intensitäten des größten Teiles der neuen Multipletts zusammengeschrieben; sie ist so angeordnet, daß die durch a, b, c voneinander unterschiedenen Terme leicht in ihren Kombinationen miteinander verglichen werden können. Über die auffälligen Intensitäts-

* Angerer und Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924.
** W. M. Meggers und F. M. Walters, l. c.
*** Dhein, ZS. wiss. Phot. **19**, 289, 1920.

Tabelle 3. Verzeichnis der neu eingeordneten Linien.

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität				Bemerkungen
					Pina		
2098,92	46 628,4	$a^4F_4 - n^4D'_4$?			1		* In der ersten Spalte bedeutet: in der ersten Arbeit in einem anderen Multiplett eingeordnete Linie. * In der zweiten Spalte: Linie, deren Deutung richtiggestellt wurde. * In den übrigen Spalten: die Linie wird in den Messungen der Wellenlängen oder Intensitäten als doppelt angegeben.
2109,09	398,7	$a^4F_4 - n^4D'_4$			3		
32,87	872,7	$a^4F_5 - m^4D'_4$			0	M. W. abs.	
37,82	761,8	$a^4F_2 - n^4D'_1$			1	3	
38,98	736,2	$a^4F_2 - n^4D'_2$			0	—	
46,30	577,1	$^4F_4 - m^4D'_3$			2	5	
63,60	204,7	$a^4F_3 - m^4D'_1$			3	10	
65,14	171,8	$a^4F_2 - 30_{2,3}$			2 Cu?	3	
68,79	094,1	$a^4F_2 - m^4D'_1$			3	8	
70,64	054,9	$a^4F_4 - m^4D'_4$			2	—	
73,89	45 986,0	$a^4F_3 - m^4D'_3$			3	5	
74,67	969,5	$a^4F_5 - 11_4$			3 Ni?	50*	
80,01	856,9	$a^4F_4 - 15_3$			3	10	
82,57	803,2	$a^4F_2 - m^4D'_2$		Krebs	3	2	
96,59	510,8	$a^4F_4 - 28_3$		—	5	40	
98,85	465,0	$a^4F_3 - m_4D'_4$		—	0	—	
2207,89	277,9	$a^4F_3 - 16_2$		—	5	10	
08,59	263,6	$a^4F_3 - 15_3$?		—	3	5	
12,38	186,1	$a^4F_4 - 12_3$		—	4	4	
13,92	154,6	$a^4F_4 - 11_4$ $a^4F_3 - 14_2$		—	6	20*	
25,43	44 921,1	$a^4F_3 - 28_3$		—	3	10* d	
28,41	861,0	$a^4F_2 - 15_3$		—	1	—	
28,88	851,6	$a^4F_3 - z_2$		—	3	—	
32,54	778,1	$a^4F_3 - 13_2$		—	3	2	
33,83	752,2	$a^4F_2 - 14_2$		—	3	3	
34,86	731,6	$b^4F_5 - n^4D'_4$		—	4	4	
41,71	594,9	$a^4F_3 - 12_3$		—	2	—	
43,26	564,1	$a^4F_3 - 11_4$		—	3	—	
45,51	519,5	$a^4F_2 - 28_3$		—	3	—	
46,61	497,7	$a^4F_3 - (^4P'_2)$		—	3	2	
49,03	449,8	$a^4F_2 - z_2$		—	3	—	
52,77	376,0	$a^4F_2 - 13_2$		—	3	3	
56,64	299,9	$b^4F_4 - n^4D'_3$		—	4	5	
67,17	094,2	$a^4F_2 - (^4P'_2)$		—	2	1	
68,24	073,3	$b^4F_4 - n^4D'_4$		—	3	6	
79,53	43 855,1	$b^4F_3 - n^4D'_2$		—	4 Ni	4	
84,96	750,9	$b^4F_3 - n^4D'_3$?		—	3	4	
85,50	740,6	$a^4F_4 - 23_{3,2}$	E. H.	—	3	3	
95,23	555,2	$a^4F_5 - (n^2F'_4)$	1 +	—	4	20	
96,74	526,5	$b^4F_3 - n^4D'_4$	1	—	3	10	
98,39	495,3	$b^4F_2 - n^4D'_1$	1	—	4	6	
99,78	468,9	$b^4F_2 - n^4D'_2$	—	—	3	—	
2303,99	389,6	$b^4F_5 - m^4D'_4$	1 +	—		15	
05,18	367,2	$b^4F_2 - n^4D'_3$	1 +	—		10	
11,38	250,9	$b^4F_4 - m^4D'_3$	1	—		10 d	
11,65*	245,8	$a^4F_4 - (^2D'_3)$	2	—			
16,88	148,2	$a^4F_2 - 23_{3,2}$	1	—		8	
29,12	42 921,5	$b^4F_3 - m^4D'_2$	1	3		4	
29,97	905,8	$b^4F_2 - 30_{2,3}$	1	—		4	
38,65	746,6	$a^4F_2 - 23_{3,2}$	1	—		8	
39,05	739,3	$a^4F_4 - (n^2F'_4)$	1	—		6	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität			Bemerkungen
			E. H.	Krebs	M. W. abs.	
2346,18*	42 609,4	$a^4F_4 - (n^2F'_3)$	1	—	10	
50,32	534,4	$b^4F_2 - m^4D'_2$	1	—	6	
51,41	514,6	$a^4F_3 - (m^2D'_3)$	1	1	6	
52,873	488,20	$b^4F_5 - 11_4$	1	3	10	
69,68	186,9	$b^4F_4 - 28_3$	1	2	10	
71,86	148,1	$a^4F_3 - (n_2F'_4)$	1	—	5	
72,816	131,1	$a^4F_3 - (m^2P'_2)$	1	1	3	
74,470	101,8	$a^4F_2 - (m^2D'_2)$	—	1	—	
80,52*	41 994,8	$b^4F_3 - 16_2$	1	—	15	
87,47	872,6	$b^4F_3 - 14_2$	1	1	4	
88,174	860,21	$b^4F_4 - 12_3$	1	1	5 d	Eingeordnet im Funkenspektrum
88,40	856,3	$a^4F_3 - (a^2P'_2)$	1	—		
89,526	836,5	$a^4F_3 - (m^2F''_3)$	2 +	2	3*	
89,976	828,6	$b^4F_4 - 11_4$	1	1	3	
2400,826	639,65	$b^4F_3 - 28_3$	1	1	—	
09,125	496,21	$b^4F_3 - 13_2$	1	1	—	
09,650	487,17	$b^4F_2 - 14_2$	—	1	—	
19,320	321,4	$a^4F_2 - (a_2P'_1)$	1 +	1	10?	
25,597	214,5	$b^4F_3 - (^4P'_2)$	1	1	—	
29,22	153,0	$a^4F_4 - a^4P'_3$	1	—	—	
48,507	40 828,8	$b^4F_2 - (^4P'_2)$	—	1	—	
51,737	775,1	$a^2F_4 - n^4D'_4$	1	1	—	
63,77	575,9	$a^4F_3 - a^4P'_2$?	1	—	2	
64,627	561,8	$a^4F_3 - a^4P'_3$	1	1	3*	
88,448	173,6	$a^4F_2 - a^4P'_2$	1	1	8	
89,279	160,2	$a^4F_2 - a^4P'_1$	1	1	2	
93,96	084,8	$a^2F_3 - n^4D'_2$	1	3	2	
94,737	072,30	$b^4F_5 - (n^2F''_4)$	1	1	2	
2502,281	39 951,49	$a^2F_4 - m^4D'_3$	—	1	—	
04,517	915,83	$b^4F_5 - (m^2F''_4)$	1	1 N	8	
07,687	865,4	$b^4F_3 - 23_{3,2}$	—	1	4	
13,096	779,6	$b^4F_4 - (m^2D'_3)$	1	1	5*	
32,167	479,9	$b^4F_2 - 23_{3,2}$	2	1	5	
44,85	283,2	$b^4F_4 - (n^2F''_3)$	1	—	—	
48,293	230,2	$b^4F_3 - (m^2D'_3)$?	2	1	—	
48,354	229,2	$a^2F_4 - 15_3$		1	5	
49,28	215,0	$a^4F_3 - 1_3$	1	1	3	
56,762	100,3	$b^4F_4 - (m^2F''_3)$	2	2	3	
67,742	38 933,1	$a^2F_3 - m^4D'_3$	—	1	—	
72,242	864,97	$b^4F_3 - (n^2F''_4)$	1	2	2	
73,471	846,4	$b^4F_2 - (m^2D'_3)$	—	2	7	
75,73	812,3	$a^4F_2 - 1_3$	1	—	1	
80,841	735,5	$b^4F_3 - (n^2F''_3)$	2	2	4	
91,702	573,2	$b^4F_3 - (a^2P'_2)$	1	—	3	
92,578	560,12	$a^2F_4 - 12_3$	—	—	—	
93,093	552,5	$b^4F_3 - (m^2F'_3)$	—	Dhein	—	
99,211	461,8	$b^4F_2 - (m^2P'_2)$	1	2	—	
2615,339	224,6	$a^2F_3 - 16_2$	1	1	—	
16,265	211,0	$a^2F_3 - 15_{3,1}$	1	1	—	
17,865	187,7	$b^4F_2 - (a^2P'_2)$	1	1	2	
19,279	167,1	$b^4F_2 - (m^2F''_3)$	1	2	2	
23,752	102,0	$a^2F_3 - 14_2$	1	2	—	
27,041	054,3	$b^4F_2 - (a^2P'_1)$	1	1	—	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität E. H.	Intensität Dhein	Intensität	Intensität M. W. abs.	Bemerkungen
2639,920	37 868,67	$a^2F_3 - 28_3$	—	1		—	
42,890	826,11	$b^4F_4 - a^4P'_3$	1 r	1		—	
49,940	725,49	$a^2F_3 - 13_2$	1	3		1	
2740,470	36 479,31	$a^2F_4 - (m^2D'_3)$; $b^4F_4 - 1_3$	2	3		2	
68,300	112,61	$a^2F_4 - (n^2F'_4)$	—	1 N		—	
82,270	35 931,30	$b^4F_3 - 1_3$	—	1		1	
92,442	800,42	$a^2F_4 - (m^2F'_3)$	1	2		—	
2812,447	545,78	$b^4F_2 - 1_3$	—	1		—	
19,170	461,01	$a^2F_3 - (m^2D'_3)$	—	1		—	
20,003*	450,54	$a^2F_3 - (n^2D'_2)$	2	3		—	
85,307	34 648,22	$a^4P_3 - n^4D'_3$	—	1		—	
95,483	526,46	$a^2F_4 - a^4P'_3$	1	3		—	
2905,496	407,47	$a^4P_2 - n^4D'_3$	—	1		—	
27,672	146,87	$a^4P_1 - n^4D'_2$	3	4		—	
75,462	33 598,45	$a^4P_3 - m^4D'_3$	1	1	King	—	
77,468	575,91	$a^4P_2 - m^4D'_2$	1	1		—	
82,265	521,81	$a^2F_3 - a^4P'_2$	1	3	1 III	—	
96,558	361,92	$b^4P_3 - n^4D'_2$	1	2 L	1 IV	—	
96,945	375,65	$a^4P_2 - m^4D'_3$	—	1	—	—	
3005,768	259,70	$b^4P_3 - n^4D'_3$	2	4	3 III	—	
22,364	077,08	$a^4P_3 - m^4D'_4$	2	3	3 III	—	
39,560	32 889,96	$a^4P_3 - 16_2$	2	4	3 III	—	
40,809	876,45	$a^4P_3 - 15_3$	1	2	1 IV	—	
48,112	797,68	$b^4P_3 - 30_{2,3}$; $b^4P_2 - n^4D'_1$	1	2	2 IV	—	
50,500	772,01	$b^4P_2 - n^4D'_2$	2	3	3 III	—	
50,938	767,31	$a^4P_3 - 14_2$	—	3	5 III	—	
60,051	669,72	$b^4P_2 - n^4D'_3$	3	6		—	
61,983	649,12	$a^4P_2 - 16_2$	—	1		—	
73,520	526,56	$a^4P_2 - 14_2$	2	4	3 III	—	
79,390	464,55	$a^4P_3 - z_2$	3	4	5 II	—	
82,842	428,21	$b^4P_3 - m^4D'_2$	1+	2 L	2 III	—	
86,397	390,87	$a^4P_3 - 13_2$	2	4	4 III	—	
87,802	376,12	$b^4P_1 - n^4D'_1$	2	2	3 III	—	
90,250	350,47	$b^4P_1 - n^4D'_2$	2	4	4 III	—	
95,710	293,42	$a^4P_2 - 28_3$	2	2	3 III	—	
96,400	286,23	$a^4P_1 - 16_2$	2	2	3 III	—	
3102,400	223,79	$a^4P_2 - z_2$	2	3	4 III	—	
03,735	209,93	$b^4P_3 - m^4D'_3$	3	4	5 III	—	
03,990	207,28	$b^4P_2 - 30_{2,3}$; $a^4P_3 - 12_3$	2	2	5* III	—	
07,041	175.66	$a^4P_3 - 11_4$	2	3 L	3 III	—	
09,504	150,17	$a^4P_2 - 13_2$	2	4	4 III	—	
11,333	131,27	$b^4P_2 - m^4D'_1$	1	3	2 III	—	
13,470	109,22	$a^4P_3 - (^4P'_2)$	3	5	6 III	—	
26,710	31 973,26	$a^2P_2 - n^4D'_2$	2	4	4 III	—	
36,997	868,41	$a^4P_2 - (^4P'_2)$	1	2	1 III	—	
37,750	860,76	$a^4P_1 - z_2$	2	5	4 III	—	
39,943	838,52	$b^4P_2 - m^4D'_2$	4	7 R	12* II	—	
45,013	787,19	$a^4P_1 - 13_2$	1	2	3 III	—	
52,702	709,67	$b^4P_1 - m^4D'_1$	3	6	6 III	—	
54,785	688,74	$b^4P_3 - m^4D'_4$	3	7	10 II	5	

λ	ν_{vac}	Multiplett	Intensität				Bemerkungen
			E.H.	Dhein	King	M.W. abs.	
3161,650	31 619,91	$b\,^4P_2 - m\,^4D'_3$	3	5	5 III	—	
73,140	505,43	$a\,^4P_1 - (^4P'_2)$	1	1	1 III	—	
74,905	487,92	$b\,^4P_3 - 15_3$	2	7	4 III	—	
79,825	439,20	$a\,^2D_3 - n\,^4D'_4$	1	1	1 IV	—	
80,280	434,71	$a\,^2D_2 - m\,^4D'_1$	1	3	2 III	—	
82,122	416,51	$b\,^4P_1 - m\,^4D'_2$	3	7	7 III	—	
85,950	378,76	$b\,^4P_3 - 14_2$	2	5	2 III	—	
3210,220	141,53	$a\,^4D_2 - m\,^4D'_2$	3	6	5 III	—	
16,993	075,98	$b\,^4P_3 - z_2$	1	2 *TN*	1 III	—	
24,636	002,33	$b\,^4P_3 - 13_2$	2	7	4 III	—	
32,890	30 923,18	$a\,^2D_2 - m\,^4D'_3$	—	9	—	1	
34,130	911,32	$b\,^4P_2 - 16_3$	1	2	1 IV	—	
35,535	897,90	$b\,^4P_2 - 15_3$	3	7	6 II	—	
43,840	818,79	$b\,^4P_3 - 12_3$	4	8 *R*	8 II	1	
46,993	788,87	$b\,^4P_2 - 14_2$	2	5	4 III	—	
47,176	787,14	$b\,^4P_3 - 11_4$	2	7 *R*	8 II	—	
54,201	720,68	$b\,^4P_3 - (^4P'_2)$	4	10 *R*	12 II	—	
65,350	615,80	$a\,^2D_3 - m\,^4D'_3$	2	6 *R*	3 III	—	
71,778	555,65	$b\,^4P_2 - 28_3$	3	4 *R*	8 II	—	
78,840	489,83	$b\,^4P_1 - 16_2$	3	7	6 III	—	
79,250	486,01	$b\,^4P_2 - z_2$	2	5	5 II	—	
87,190	412,40	$b\,^4P_2 - 13_2$	3	7	7 II	—	
87,823	406,53	$a\,^4P_3 - i_3$	1	2	—	—	
92,078	367,23	$b\,^4P_1 - 14_2$	2	3	3 II	—	
3307,154	228,81	$b\,^4P_2 - 12_3$	3	7	7 II	—	
08,688	214,79	$a\,^4D_2 - 16_2$	2	1	4 III	—	
12,264	182,19	$a\,^2P_2 - n\,^4D'_1$	3	2	7 II	—	
14,077	165,66	$a\,^4P_2 - i_3$	3	9	8 III	—	
18,404	126,33	$a\,^4P_3 - (m\,^2D'_3)$	2	5	4 II	—	
19,563	115,70	$a\,^4P_3 - (m\,^2D'_2)$	3	2	8 II	—	
21,920	094,41	$a\,^4D_3 - m\,^4D'_4$	1	4	2 III	—	
25,240	064,40	$b\,^4P_1 - z_2$	4	6 *Ti*	10 II	—	
26,566	052,42	$a\,^4P_3 - c_4$	1	4	2 III A	—	
33,390*	29 999,89	$b\,^4P_1 - 13_2$	3	5	10 I	—	
42,718	907,21	$a\,^2D_3 - 16_2$	5	6	8 III	—	
44,230	893,69	$a\,^2D_3 - 15_3$	1	2 *D*	2 III	—	
45,146	885,50	$a\,^4P_2 - (m\,^2D'_3)$	1	1	—	—	
46,321	875,01	$a\,^4P_2 - (m\,^2D'_2)$	4	2	1 III A	—	
48,120	858,96	$a\,^2D_3 - 28$	1	5	8 II	—	
55,122	796,65	$a\,^2P_1 - n\,^4D'_1$	1	3	3 III	—	
55,950	789,29	$a\,^2D_2 - z_2$	1	2	2 III	—	
56,473	784,65	$a\,^2D_3 - 14_2$	2	8	8 III	—	
58,016	770,97	$a\,^2P_1 - n\,^4D'_2$	1	3	8 III	—	
59,279	759,67	$a\,^4P_3 - (n\,^2F''_4)$	1	5	6 III	—	
61,278	742,07	$a\,^4P_3 - (m\,^2P''_2)$	—	3	—	—	
64,266	715,66	$a\,^2D_2 - 13_2$	2	3	4 III	—	
65,023	708,97	$b\,^4P_1 - (^4P'_2)$	1+	2	2 III	—	
73,974	630,16	$a\,^4P_3 - (n\,^2F''_3)$	2	5	4 III	—	
77,060	603,08	$a\,^4P_3 - (m\,^2F''_4)$	3	8 *R*	5 II	—	
85,197*	531,93	$a\,^2D_2 - 12_3$	4	(4)	25 *r* II	—	
87,063	515,66	$a\,^2P_2 - m\,^4D'_1$	1	2	1 IV	—	
88,488	503,25	$^2G_5 - 11_4$	—	2	—	—	Geist n. Dhein
88,677	501,61	$a\,^4P_2 - (m\,^2P'_2)$	1	(1)	1 III	—	

λ	ν_{vac}	Multiplett	Intensität			Bemerkungen
			E. H.	Dhein	King	
3394,902	29 447,51	$a^4P_3 - (m^2F'_3)$	1	3	2 III	
96,452	434,07	$a^2D_2 - (^4P'_2)$	1	2	1 III	
99,40	408,54	$a^2D_3 - 13_3$	1	—	1 IV	
3401,609	389,45	$a^4P_2 - (n^2F'_3)$	1	2	2 III	
20,482	227,29	$a^4P_2 - (a^2P'_2)$	2	2	5 II	
20,790	224,66	$a^2D_3 - 12_3$	3	4	7 III	
21,029	222,61	$a^2P_2 - m^4D'_2$	—	1	—	
22,896	206,69	$a^2P_1 - 30_{2,3}$ $a^4P_2 - (m^2F'_3)$	2	3	4 III	
24,506	192,95	$a^2D_3 - 11_4$	3	4	10 II	
30,900	138,55	$a^4P_1 - (m^2P'_2)$	—	1 *N*	—	
32,319	126,50	$a^2D_3 - (^4P'_2)$	1	2 *D*	3* III	
45,14	018,1	$b^4P_3 - i_3$	1	—	1 III	
63,496	28 864,32	$a^4P_1 - (a^2P'_2)$	1	3	3 III	
73,455	781,56	$b^4P_2 - 23_{3,2}$	1	1	1 III	
78,745	737,80	$b^4P_3 - (m^2D'_3)$	2	4	7 II	
80,023	727,25	$b^4P_3 - (m^2D'_2)$	2	2 *D*	6 II	
87,719	663,86	$b^4P_3 - c_4$	2	4	8 II	
3516,675	427,85	$b^4P_2 - i_3$	1	2	1 III	
23,706	371,12	$b^4P_3 - (n^2F''_4)$	3	5	7 II	
25,880	353,64	$b^4P_3 - m^2P'_2$	1	3	3 III	
34,772	282,31	$a^2P_2 - 15_3$	2	4	4 III	
43,268	214,50	$b^4P_3 - (m^2F''_4)$	5	7	15 II	
46,707	187,14	$a^4P_3 - a^4P'_2$	2	4	6 III	
48,450	173,30	$a^2P_2 - 14_2$ $a^4P_3 - a^4P'_3$	3	7	7 II	
51,663	147,82	$b^4P_2 - m^2D'_3$	1	2	2 III	
52,987	137,33	$b^4P_2 - m^2D'_2$	1	6	8 II	
59,597	085,08	$a^2D_2 - 23_{3,2}$	1	2	1 IV	
60,304	079,50	$b^4P_3 - (a^2P'_2)$	2	2 *D*	5 III	
62,919	058,95	$b^4P_3 - (m^2F''_3)$	2	5	7 II	
64,644	045,31	$b^2P_2 - n^4D'_2$	—	2	—	
68,428	015,47	$b^4P_3 - c^4G'_3$?	1	2	2 III	
77,260	27 946,41	$a^4P_2 - a^4P'_2$	1	2	3 II	
77,684	943,10	$b^2P_2 - n^4D'_3$	1	1 *N*	2 V	
78,077	940,03	$a^2P_2 - 28_3$	2	3	6 II	
78,904	933,57	$a^4P_2 - a^4P'_1$	2	3	6 II	
79,029	932,60	$a^4P_2 - a^4P'_3$	2	3	6 II	
81,878	910,38	$a^2P_1 - 16_2$	2	3	4 II	
96,514	796,80	$a^2P_2 - 13_2$	2	3	5 III	
3600,807	763,66	$b^4P_2 - (m^2P'_2)$	1	7	3 III	
05,013	731,27	$a^2D_2 - i_3$	2	4	5 III	
15,391	651,67	$b^4P_2 - (n^2F'_3)$	3	5	6 II	
20,420	613,26	$a^2P_2 - 12_3$	2	4	5 III	
24,336	583,43	$a^4P_1 - a^4P'_2$	2	4	5 III	
26,019	570,63	$a^4P_1 - a^4P'_1$	1	2	2 III A	
33,333	515,12	$a^2P_2 - (^4P'_2)$	1	2	2 III	
36,717	489,52	$b^4P_2 - (a^2P'_2)$	3	5	6 II	
37,318	484,98	$a^2P_1 - z_2$	2	4	4 III	
39,445	468,92	$b^4P_2 - (m^2F''_3)$	3	10	10 II	
41,786	451,26	$a^2D_2 - (m^2D'_3)$	3	4	6 II	
43,185	440,70	$a^2D_2 - (m^2D'_2)$	3	5	9 II	
45,193	425,61	$b^4P_2 - c^4G'_3$?	2	2 *u*	5 III	

λ	ν_{vac}	Multiplett	Intensität				Bemerkungen
			E.H.	Dhein	King	M.W. abs.	
3645,440	27 423,74	$a^2D_3 - i_3$	1	1 *D*	3 III	—	
47,089	411,35	$a^2P_1 - 13_2$	2	4	5 III	—	
50,719	384,10	$a^2D_3 - (^2D'_3)$	—	(1)	—	—	Geist u. Dhein
51,259	380,09	$^2G_5 - c_4$	2	3	4 III	—	
54,445	356,17	$b^4P_2 - (a^2P'_1)$	3	4	5 II	—	
57,910	330,19	$b^2P_1 - n^4D'_2$	2	2	2 III	—	
83,052	143,68	$a^2D_3 - (m^2D'_3)$	8	8 *L*	20 II	—	
84,479	133,20	$a^2D_3 - (m^2D'_2)$	3	3 *D*	10 III	—	
84,956	129,67	$a^2P_1 - (^4P'_2)$	1	2	2 III	—	
90,721	087,29	$^2G_5 - (n^2F''_4)$	2	4	7 II	—	
93,115	069,74	$a^2D_3 - c_4$	3	5	8 I	—	
93,364	067,91	$b^4P_1 - (a^2P'_2)$	—	2	2 III	—	
93,479	067,08	$a^2D_2 - (m^2P'_2)$	5	5	8 I	—	
3708,830	26 955,04	$a^2D_2 - (n^2F'_3)$	4	6	12 II	—	
11,648	934,57	$b^4P_1 - (a^2P'_1)$	1	2 *D*	3 III	—	
12,180	930,74	$^2G_5 - (m^2F''_4)$	2	4	6 III	—	
12,519	928,26	$^2G_4 - (^2D'_3)$	—	(1)	—	—	
26,659	826,08	$a^4P_2 - 1_3$	2	2	5 III	—	
30,484	798,58	$b^4P_3 - a^4P'_2$	5	7	20 II	—	
31,275	792,90	$a^2D_2 - (a^2P'_2)$	1	2	2 III	—	
32,400	784,82	$b^4P_3 - a^4P'_3$	5	8	20 I	1	
33,495	776,97	$a^2D_3 - (n^2F'_4)$	4	5	12 II	—	
34,146	772,30	$a^2D_2 - (m^2F''_3)$	3	4	7 II	—	
35,931	759,50	$a^2D_3 - (m^2P'_2)$	4	6	12 II	—	
40,201	728,96	$a^2D_2 - c^4G'_3$?	2	3	5 II	—	
49,933	659,59	$a^2D_2 - a^2P'_1$	3	6	9 II	—	
51,632	647,52	$a^2D_3 - n^2F''_3$	3	4	5 III	—	
55,453	620,41	$a^2D_3 - m^2F'_4$	3	6	10 II	—	
56,29	614,48	$^2G_4 - C_4$	1	—	—	—	
60,403	585,36	$a^4P_2 - 1_3$	2	2	4 II	—	
74,601	485,37	$a^2D_3 - (a^2P'_2)$	3	3 *D*	8 II	—	
77,540	464,76	$a^2D_3 - (m^2F''_3)$	2	2 *D*	6 III	—	
83,727	421,50	$a^2D_3 - c^4G'_3$?	1	2 *N*	—	—	
87,345	396,21	$b^2P_1 - m^4D'_2$	—	—	—	—	
97,448	326,03*	$a^2D_2 - c^4F''_3$	—	(1)	—	—	
3814,464	208,59	$b^4P_2 - a^4P'_2$	2	4	5 III	—	
16,326	195,81	$b^4P_2 - a^4P'_1$	3	5	15 I	—	
16,479	194,76	$b^4P_2 - a^4P'_3$	3	5	15 I	—	
16,876	192,04	$^2G_4 - (n^2F'_3)$	2	5	5 II	—	
17,947	184,68	$b^2P_2 - 16_2$	1	4	—	—	
19,916	171,19	$b^2P_2 - 15_3$	2	3	4 II	—	
35,688	063,57	$a^2P_2 - n_1$	1	3	—	—	
35,902	062,12	$b^2P_2 - 14_2$	1	3	—	—	
43,693	009,29	$^2G_4 - (m^2F'_3)$	2	5	4 III	—	
50,107	25 965,97	$^2G_4 - c^4G'_3$?	1	3	5 III	—	
70,542	828,88	$b^2P_2 - 28_3$	2	6	4 III	—	
78,751	774,24	$b^4P_1 - a^4P'_4$	—	4	—	—	
80,998	759,41	$b^2P_2 - z_2$	—	1	—	—	
92,125	685,65	$b^2P_2 - 13_2$	2	2	3 III	—	
93,290	677,97	$a^2P_1 - n_1$	2	2 *N*	2 V	—	
3915,512	532,24	$a^2P_2 - (m^2D'_3)$	1	2	—	—	
17,127	521,71	$a^2P_2 - (m^2D'_2)$	—	6 *N*	—	—	
20,144	502,08	$b^2P_2 - 12_3$	1	3	2 III	—	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität				Bemerkungen
			E. H.	Dhein	King	M.W. abs.	
3920,586	25 499,20	$a^2D_2 - a^4P'_1$	1	2	2 III	—	
20,743	498,18	$a^2D_2 - a^4P'_3$	2	4	4 II	—	
24,533	473,57	$b^2D_3 - m^4D'_3$	1	(1)	—	—	
25,161	469,48	$b^2P_1 - 16_2$	2	3	3 III	—	
35,286	403,95	$b^2P_2 - {}^4P'_2$	1	2	1 III	—	
68,60	190,70	$a^2D_3 - a^4P'_3$	1	—	1 II A	—	
75,326	148,08	$a^2P_2 - (m^2P'_2)$	2	5	3 III	—	
77,194	136,38	$a^2P_1 - (m^2D'_2)$	2	5	3 III	—	
91,837	044,07	$b^2P_1 - z_2$	3	2	4 IV	—	
4003,604	24 970,46	$b^2P_1 - 13_2$	1	3	2 III	—	
19,141	873,93	$a^2P_2 - (a^2P'_2)$	2	2	—	—	
23,408	847,55	$b^4P_2 - 1_3$	3	4	4 III	—	
36,780	765,25	$b^2D_3 - 16_2$	—	1 *N*	—	—	
37,207	762,63	$a^2P_1 - (m^2P'_2)$	1	2	—	—	
40,803	740,59	$a^2P_2 - (a^2P'_1)$	1	3	2 III	—	
49,295	688,70	$b^2P_1 - {}^4P'_2$	1	3	—	—	
58,762	631,13*	$a^2D_2 - c^4D'_1$	3	1	6 II	—	
77,410	518,50	$a^4F''_5 - \pi_5$	2 *d*?	5 *D*	2 V	—	
4104,430	357,08*	$a^2D_2 - c^4D'_2$	2	4	2 III	—	
04,752	355,16	$a^2P_1 - (a^2P'_1)$	2	3	4 III	—	
32,15*	193,67	$a^4F'_4 - \varrho_3$	3	4 *D L*	3 V		
39,454	151,99	$a^2D_2 - 1_3$	2	3	3 III		
50,442*	087,05	$a^4F''_4 - \pi_5$	2	3 *N*	2 II A		
62,180	019,12	$a^4G'_6 - \pi_5$	3	2 *D*	2 IV		
76,04	23 939,40	$a^4F''_4 - o_4$	1	(1)	—		
87,248*	875,33*	$a^2D_2 - c^4D'_3$	2	2	4 II		
92,825	843,57	$a^2D_3 - 1_3$	1	2 *D N*	—		
4225,105	661,41	$b^2P_2 - ({}^2D'_3)$	2	2	2 III		
37,344	593,05	$a^2P_2 - a^4P'_2$	1	1	1 III		
41,517	569,86	$a^4D'_4 - \pi_5$	2	2 *D*	2 V		
41,886	567,81	$a^2D_3 - c^4D'_3$	2	2 *D*	2 III		
48,190	532,83	$b^2D_2 - 16_2$	2	2	2 V		
63,738	446,02	$a^4G''_5 - o_4$	2	1 *T N*	—		
68,444	421,17	$a^4F''_4 - \lambda_3$ / $b^2P_2 - m^2D'_3$	2	2 *D*	2 III		
87,37	317,79	$a^4F'_4 - \mu_{4,3}$	2	1 *T N*	—		
4301,007	243,85	$a^4F''_3 - \xi_3$	2	(2)	—		
10,080	194,92	$a^2P_1 - a^4P'_1$	2	2	—		
13,410	177,02	$b^2D_2 - 28_3$	1	1	—		
26,419	107,33	$b^2D_2 - z_2$	1	1 *N*	—		
39,637	036,95	$b^2P_2 - (m^2P'_2)$	4	6	5 III		
40,240	033,75	$b^2D_2 - 13_2$	1	1 *N*	—		
42,48	021,86	$a^4D'_3 - \varrho_3$	1	—	—		
50,10	22 981,54	$a^4G'_4 - o_4$	1	—	—		
60,836	924,96	$b^2P_2 - (a^2F''_3)$	2	2 *N*	—		
71,136	870,94	$a^2D_3 - c^4D'_4$	3	2 *D*	5 III		
73,614	857,98	$a^4F''_5 - \vartheta_{6,5}$	5	2 *T N, L*	6 IV		
74,43	853,72	$a^4F''_5 - \lambda_3$	2	(3)	—		
79,28	828,41	$a^4F''_5 - \varepsilon_6$	2	—	—		
80,05	824,40	$a^4F''_3 - \delta_5$	4	2 *T N*	5 III?		
87,91	783,51	$a^4F''_4 - \varkappa_3$	2 (Fe)	(2)	—		
91,897	762,83	$b^2P_2 - (a^2P'_2)$	2	3	3 III		
95,882	742,20	$b^2P_2 - (m^2F''_3)$	2	2	1 III A		

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität			Bemerkungen
			E. H.	Dhein	King	
4402,651	22 707,23	$a^2F_5'' - \beta_4$	4	2 *TN*	3 III	
04,940	695,43	$b^2P_1 - (m^2D_2')$	2	2	3 III	
17,76	629,56	$b^2P_2 - (a^2P_1')$	1	—	—	
20,86	613,71	$a^4G_3' - o_4$	1	—	—	
37,88	526,97	$a^4D_3' - \varrho_3$	1	(2)	—	
45,036	490,71	$a^4F_4' - c_{5,4}$	2	(4)	2 IV	
58,57	422,44	$a^4F_4' - \sigma_4$	2	(2)	—	
65,809	386,10	$a^4G_4' - \varphi_3$	2	(2)	—	
71,59*	257,16	$a^4G_3' - \xi_3$	3	6	5 III	
77,220	329,04	$a^4G_6' - \varepsilon_6$	2	(2 *N*)	—	In der ersten Arbeit irrtümlicherweise als $p_3^1 - D_3^2$? angegeben
78,666	321,83	$b^2P_1 - (m^2P_2')$	1	(2)	—	
83,582	297,37	$a^4G_6' - \gamma_7$	2	(3 *N*)	—	
86,717	281,78	$b^2D_3 - \iota_3$	2	1	—	
94,751	241,95	$b^2D_3 - (^2D_3')$	3	2	2 IV	
4514,186	146,27	$a^4D_3' - \mu_{4,3}$	3	(3)	1 IV	
19,28	121,23	$a^4D_3' - \lambda_3$	2	(2 *RL*)	—	
40,79	016,45	$a^4D_2' - \xi_3$	2	(2)	—	Hier findet sich in der ersten Arbeit ein Druckfehler. Außerdem ist die Linie nunmehr doppelt eingeordnet
43,81	001,82	$b^2D_3 - (m^2D_3')$	5	6	6 III	
44,541	21 998,27	$a^4G_5' - \iota_{5,4}$	1	(1)	—	
45,975	991,33	$b^2D_3 - (m^2D_2')$	2	2	1 III	
49,669*	973,48	$a^4D_4' - \iota_{5,4}$	6	7 *L*	10 III	
59,128	927,89	$b^2D_3 - c_4$?	1	(2)	—	
61,945	914,37	$b^2P_1 - (a^2P_1')$	2	2	—	
64,81	900,60	$a^4G_5' - \delta_5$?	2	(2)	—	
70,01	875,68	$a^4D_4' - \delta_5$	5	2 *TN*	2 IV	
89,38	783,34	$a^4G_5' - \beta_4$	1	—	—	
94,615	758,53	$a^4D_4' - \beta_4$	10	2 *TN*, *L*	4 IV	
96,900	747,72	$a^4D_4' - \alpha_{4,3}$	10	4 *TN*	5 IV	
4620,825	635,11	$b^2D_3 - (n^2F_4')$	2	(3)	—	
22,681	626,43	$a^4D_4' - \lambda_3$	2	(1)	—	
24,561	617,64	$b^2D_3 - m^2P_2'$?	1	(2)	—	
25,762	612,03	$a^4D_3' - \varkappa_3$	3	3	2 III	
42,79	532,75	$a^4G_4' - \iota_{5,4}$?	1	—	—	
53,771	481,96	$b^2P_2 - a^4P_2'$	1	(1)	—	
70,92	403,09	$b^2D_2 - 23_{3,2}$	1	—	—	
83,95	343,55	$b^2D_3 - a^2P_2'$	1	—	—	
88,486	322,90	$b^2D_3 - (m^2F_3'')$	2	1 *N*	—	
89.98	316,01	$b^4D_4' - \sigma_{3,2}$	1	—	—	
4704,144	251,92	$a^4D_3' - \iota_{,2}$	3 +	(1)	—	
38,12	099,53	$a^2F_4' - \varrho_3$	1 +	(1)	—	
56,730	016,99	$a^2G_5' - o_4$	3	1	—	
73,52	20 943,07	$b^4D_4' - \varrho_3$	1 +	(1)	—	
95,857	845,51	$a^2F_4' - o_4$	2	4	2 V	
97,854	836,85	$b^4D_4' - \pi_5$	2 *d*?	1	—	
4815,896	758,79	$b^2D_2 - m^2D_2'$	2	(2)	1 III	Geist u. Dhein
32,12	689,09	$b^4D_4' - o_4$	1 +	—	—	
55,590	589,08	$a^2F_4' - \xi_3$	1 +	1	—	
92,508	433,74	$b^4G_6' - \pi_5$	1	1 *N*	—	
99,516	404,50	$a^2D_2 - b^2D_2'$	3	8	—	
4904,176	385,11	$b^2D_2 - (m^2P_2')$	3 *r*	6	1 III	
36,416	251,98	$b^4G_5' - o_4$	1	2	—	
43,25	223,98	$a^2F_4'' - \mu_{4,3}$	1 +	—	—	
51,82	188,98	$a^2F_3'' - \varrho_3$	1	—	—	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität E. H.	Intensität Dhein	Intensität King	Bemerkungen
4971,00	20 111,08	$b^2D_2 - (a^2P')$	1	2	—	
74,47	097,05	$a^2D_3 - b^2D'_3$	1	—	—	
81,750	067,68	$b^4D'_4 - \mu_{4,3}$	1	2	—	
86,452	048,76	$b^2D_3 - a^4P'_3$	1	(2)	—	
88,02	042,46	$b^4F'_4 - {}^6F''_4$; $b^4D'_4 - \lambda_3$	3	(3)	2 I A	
93,030	022,35	$b^4F''_5 - \pi_5$	2	2	—	
5034,02	19 859,32*	$a^2D_2 - b^2F''_3$	1	—	—	
77,416	689,58	$a^2F''_4 - \varkappa_3$	1	1 *TN*	3 III?	
94,943	621,86*	$a^2D_2 - b^2D'_3$	2	4	8 III	
5108,879	568,33	$a^2G'_5 - \iota_{3,4}$	3	2 *TN*	10 V	
13,238	551,65	$a^2D_3 - b^2F''_3$	2	4 *L*	6 IV?	
24,71	507,88	$a^2D'_3 - \varrho_3$	2	—	2 IV?	
25,680	504,19	$a^2G'_5 - \vartheta_{6,5}$	3	4 *N*	7 IV?	
33,450	474,66	$a^2G'_5 - \varepsilon_6$	8	5 *N*	15 V	III. Ordnung, 34 *q* 23,695 nach Dhein
35,543	466,73	$b^4D'_3 - \nu_3$	—	(1)	—	
42,48	440,47	$b^4D'_2 - \mu_{4,3}$	1 +	—	—	
49,04	415,70	$b^4D'_3 - \lambda_3$	1	—	2 IV	
54,035	396,89	$a^2F''_4 - \iota_{5,4}$	3	3 *TN*	8 IV?	
56,325	388,27	$a^2G'_4 - \nu_3$	3	6 *TN*	10 IV?	
72,26	328,54	$a^2F''_4 - \zeta_4$?	1	—	—	
76,075	314,29	$a^2D_3 - b^2D'_3$	5	8 *L*	20 III	
80,13	299,17	$a^2F''_4 - \delta_5$	1 +	—	—	
83,04	288,34	$a^2F''_3 - \lambda_3$	1 +	—	—	III. Ordnung, 3474,54 *q* nach Dhein. E. H. geben 5211,74 I. Å. (νq 182,13)
92,36	253,72	$a^2D_3 - o_4$	3 (Fe)	—	4 V	
5211,824	181,92	$a^2F''_4 - \beta_4$	2	(1)	3 IV	
14,748	171,09	$a^2F''_4 - \alpha_{4,3}$	1 +	(1)	—	
22,47	142,71	$b^4D'_4 - \delta_5$	2	1 *TN*	4 IV	
35,185	096,22	$^2G_4 - b^2F'_3$	6	4	15 II	
49,991	042,37	$b^4G'_3 - o_4$	3	2 *N*	7 V	
54,626	025,57	$b^4D'_4 - \beta_4$	4	3	8 IV	
57,615	014,75	$b^4D'_4 - \alpha_{4,3}$	5	2 *NL*	10 III	
64,216	18 990,91	$a^2D'_2 - o_{3,2}$	1	2 *N*	2 IV	
66,484	982,73	$^2G_5 - b^2F'_4$	3	4	25 II	
76,165	947,90	$b^4G'_4 - \nu_3$	4	4 *TN*	8 V	
83,474	921,69	$b^4G'_4 - \mu_{4,3}$	2	2	4 V	
87,770	906,31	$b^4D'_3 - \varkappa_3$	5	2	5 V	
5301,036*	859,00	$^2G_4 - b^2D'_3$	5	5	15 II	
07,22	837,03	$b^2G'_4 - \varrho_3$	1	—	—	
16,755	803,24	$b^4G'_5 - \iota_{5,4}$	4	3	7 III	
21,712	785,73	$b^4G'_3 - \xi_3$	2	1 *N*	2 V	
25,256	773,22	$b^4G'_6 - \vartheta_{6,5}$	4	4	10 III	
25,940	770,82	$b^4F'_3 - o_4$	2	2	4 III	
33,632	743,75	$b^4G'_6 - \varepsilon_6$	3	3	5 III	
34,821	739,57	$b^4G'_6 - \delta_5$	3	2 *N*	6 V	
36,168	735,15	$b^4G'_5 - \zeta_4$	2 +	1 *TN*	3 V	
37,330	730,76	$b^2G'_4 - \pi_5$	1	1 *N*	—	
42,678	712,01	$b^4G'_6 - \gamma_2$	10	8 *N*	50 III	
43,382	789,59	$b^4G'_5 - \varepsilon_6$	8	6 *TN*	20 III	
44,580	705,35	$b^4G'_6 - \delta_5$	2	1 *N*	—	
58,01	658,47	$a^2D'_3 - \nu_3$	1		—	
58,921	655,30	$^6G'_3 - a^4F_4$?	—	1 *N*	2 IV	
59,181	654,39	$b^4F''_4 - \nu_3$	10	4	6 III	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität E. H.	Dhein		King	Bemerkungen
5366,72	18 628,18	$b^4F'_4 - \mu_{4,3}$	2	—		—	
72,75	607,32	$a^2D'_3 - \lambda_3$	1	—		—	
73,93	603,20	$b^4F'_4 - \lambda_3$	1	—		—	
78,20	588,42	$b^4G'_5 - \beta_4$	1	—		—	
90,465	546,14	$b^4D'_3 - \eta_2$	2	1 *N*		2 IV?	
93,72	534,74	$a^2G'_4 - \iota_{5,4}$	1	—		—	
99,78	514,18	$b^4F'_3 - \xi_3$	2	—		—	
5408,136	485,53	$a^2P_2 - b^2D'_2$	2	2		2 III?	
25,61	426,00	$b^4F'_5 - \iota_{5,4}$	2	—		—	
34,51	395,82	$b^4G'_3 - \lambda_3$	3 Fe	—		2 III?	
36,983	387,76	$b^4D'_3 - \alpha_{4,3}$	3	2 *N*		3 III?	
44,554	361,90	$b^4F'_5 - \delta_{6,5}$	15	2 *N*		20 IV?	
53,33	322,33	$b^4F'_5 - \varepsilon_6$	1 +	—		—	
54,545	328,25	$b^4F'_5 - \delta_5$	10	6		20 V	
88,031	216,42	$^2G_4 - b^2F'_4$?	2	(1)		—	
89,632	211,11	$b^4F'_5 - \beta_4$	5	3	K. M	5 III?	
5515,930	124,29	$b^4F'_3 - \lambda_3$	2	(1)	4	—	
23,270	100,20	$a^2P_1 - b^2D'_2$	8	7	8	8 II?	
23,968	097,91	$a^2D'_3 - \varkappa_3$	1	1	—	—	
24,971	094,66	$b^4G'_4 - \iota_{5,4}$	8	(2)	7	4 V	
45,85	026,51	$b^4G'_4 - \zeta_4$	—	(1)	6	—	
63,69	17 968,70	$a^4F'_4 - a^2F_3$	1 +	—	1	—	
65,87	961,67	$b^2G'_4 - \mu_{4,3}$	1 +	—	1	—	
73,65	936,60	$b^4G'_4 - \lambda_3$	1 +	—	1	—	
89,27	886,47	$b^4G'_3 - \varkappa_3$	1 Ni?	—	1?	—	
90,728	881,80*	$a^2D_2 - a^2D'_2$	8	6	8	10 II	
94,79	868,82	$b^4G'_4 - \alpha_{4,3}$	1	2	2	—	
5616,053	801,17	$b^4F'_4 - \iota_{5,4}$	2	(2)	2	—	
27,78	764,07	$b^2G'_5 - \vartheta_{6,5}$	1 +	—	2	—	
31,69	751,74	$b^4D'_1 - \eta_2$	—	—	1	—	
36,11	737,82	$a^2D'_3 - \eta_2$	3 +	1	6 *L*	3 V	
36,407	736,89	$a^2D'_3 - \zeta_4$	1 +	(1 *N*)	—	—	
37,69	732,85	$b^4F'_4 - \zeta_4$	2	1 *N*	5	3 V	II. Ordnung 2819,998 nach Dhein
39,997	725,59	$a^2D_2 - b^4F'_2$	1	(2)	2	1 III A	
42,49	717,70	$a^2D'_2 - \lambda_4$	1	(2 *N*)	—	—	
47,20	702,99	$a^2P_2 - b^2D'_3$	10	6	8	12 II	
56,10	675,13	$b^2D_2 - c^4D'_2$	—	—	1	—	
59,07	665,86	$^2G_5 - b^2G'_4$	3	4	4	3 III	
75,39	615,05	$b^4F'_3 - \varkappa_3$	1	(1)	3	—	
84,69	586,24	$b^4F'_4 - \beta_4$	—	—	1	—	
86,96	579,22	$a^4F'_5 - a^2F_4$ / $a^2D'_3 - \alpha_{4,3}$	1	—	3	—	
88,51	574,43	$a^2D_3 - a^2D'_2$	2	(3)	3	2 II	
5703,03	529,68	$a^4F'_3 - a^2F_3$	1	(1)	2	—	
06,139	520,14	$b^2F'_4 - \varrho_3$	1	(1)	3	—	
20,80	475,24*	$a^2D_2 - b^4F'_3$	1 + br	—	1	—	
30,45	445,85	$a^4F'_4 - a^6F'_5$	—	—	1	—	
36,52	427,35	$b^2G'_4 - \varkappa_3$	—	—	1	—	
40,99	413,78	$b^2F'_4 - \pi_5$	1	(1)	2	—	
52,89	377,76	$a^4G'_6 - a^6F_5$	1 +	(1 *N*)	2	—	
60,39	355,13	$a^2D_3 - b^2G'_4$	—	—	1	—	
68,71	330,10	$a^4F'_5 - a^6F_6$	—	—	1	—	
90,08	266,14	$b^2F'_4 - o_4$	2	(2)	4	—	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität E. H.	Intensität Dhein	Intensität K. M.	Intensität King	Bemerkungen
5793,92	17 254,70	$b\,^4F'_3 - \eta_2$	1 + *br*	—	1 Fe?	—	
5818,09	183,02	$a\,^4F'_3 - a\,^2F_3$	1+	—	2	—	
26,30	158,81	$a\,^4F'_3 - a\,^4F_2$	3	1 *N*	4	—	
30,05	147,77	$a\,^4F'_4 - a\,^2F_4$	8	3	7	4 V	
34,59	134,43	$b\,^2G'_4 - \iota_{5,4}$	—	—	2	—	
46,57	099,32	$a\,^4F'_4 - a\,^4F_3$	3	2	3	2 V	
76,06	013,50	$b\,^2F'_3 - \sigma_{3,2}$	3	1 *TN*	3	—	
77,42	009,56	$b\,^2F'_4 - \xi_3$	3	1 *TN*	3	—	
81,05	16 999,07	$^2G_5 - b\,^4F'_4$	2	2 *N*	3	2 I?	
83,404	992,26*	$a\,^2D_2 - a\,^2D'_3$	2	1	3	—	
90,48	971,85	$^2G_5 - b\,^2G'_5$	10	5	7	12 III	
5905,59	928,43	$a\,^4D'_4 - a\,^6F_5$	2	(1)	3	—	
15,55	899,92	$^2G_4 - b\,^2G'_4$	10	6	8	10 III	
16,88	896,10	$a\,^2D_3 - b\,^4G'_3$	1	—	1	—	
23,13	878,30	$b\,^2D'_3 - \varrho_3$	1+	1 *N*	1	—	
46,51	811,94	$a\,^4F'_2 - a\,^4F_2$	15	3	7	5 III	
51,73	797,20	$a\,^4D'_3 - a\,^2F_3$	1	—	2	—	
65,02	759,77	$a\,^4F'_5 - a\,^4F_4$	2	(2)	3	—	King gibt diese Linie in der Intensität als doppelt an, aber nur eine Wellenlänge.
82,01	712,17	$^2G_4 - b\,^4F'_3$	2	5	3	—	
83,36	708,40	$a\,^4F'_3 - a\,^2F_4$	1	—	3	—	
84,25*	705,5	$^2G_5 - b\,^4G'_4$	20	3	10	3 III	
90,46	688,60	$a\,^2D_3 - b\,^4F'_4$	1	—	1	—	
91,89	684,61	$a\,^2D_3 - a\,^2D'_3$	15	10	10	20 III	
93,49	680,18*	$a\,^2D_2 - b\,^4D'_2$	1	—	1	—	
96,87	670,76	$b\,^2F'_4 - \nu_3$	3	1 *TN*	5 Ni?	—	
6000,70	660,12	$a\,^4F'_3 - a\,^4F_3$	10	4	8	5 I	
02,48	655,18	$a\,^4G'_5 - a\,^2F_4$	1	—	3	—	
06,31	644,56	$b\,^2F'_4 - \mu_{4,3}$	20	4 *TN*	8	5 IV?	
07,67	640,80	$b\,^2F'_3 - \varrho_3$	20	4 *N*	6	5 V	
11,43	630,38	$a\,^4D'_4 - a\,^2F_4$	1	(2)	3	—	
13,62	624,33	$b\,^2D'_3 - o_4$	—	(1)	6	—	
15,34	619,57	$b\,^2F'_4 - \lambda_3$	1+	—	3	—	
70,61	468,26	$b\,^2D'_2 - \sigma_{3,2}$	8	1 *TN*	7	2 V	
82,49	436,09	$a\,^4F'_5 - a\,^4F_5$	20	8	10	15 III	
6100,76	386,87	$b\,^2F'_3 - o_4$	2	—	5	—	
05,440	374,31	$b\,^2P_2 - b\,^2D'_2$	3	1 *TN*	4	—	
05,49	374,18	$^2G_5 - b\,^4F'_5$					
07,93	367,64	$b\,^2D'_3 - \xi_3$	6	2 *TN*	9	2 V	
22,68	328,21	$a\,^4F'_4 - a\,^4F_4$	10	5	10	8 IV?	
28,26	313,34	$a\,^4F'_2 - a\,^4F_3$	2	1 *N*	3	—	
29,15	310,98*	$a\,^2D_2 - a\,^2F'_3$	3	1 *D*	3	—	
32,44	302,22	$a\,^4D'_3 - a\,^2F_3$	3	1 *D*	3	—	
43,78*	272,13	$a\,^4G'_3 - a\,^4F_2$	2	1 *N*	4	—	
46,38	265,24	$^2G_5 - a\,^2G'_4$	1	—	3	—	
58,53	233,16	$^2G_4 - b\,^4F'_4$	1	—	2	—	
60,04	229,18	$^2G_4 - a\,^2D'_3$	1	—	1	—	
68,86	205,98	$^2G_4 - b\,^2G'_5$	1	—	1	—	
75,08	189,66	$a\,^4G'_4 - a\,^2F_4$	1	1 *N*	2	—	
93,58	141,29	$a\,^4G'_4 - a\,^4F_3$	3	1 *N*	6	—	
97,83	130,23	$b\,^2F'_3 - \xi_3$	1+	—	2	—	
6205,50	110,29	$b\,^2F'_4 - \varkappa_3$	1+	—	3	—	
11,15	095,63	$b\,^2D'_2 - \varrho_3$	8	4 *TN*	8	2 IV?	
37,13	028,85	$b\,^2D'_3 - \nu_3$	1	1 *TN*	2	—	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität				Bemerkungen
			E. H.	Dhein	K. M.	King	
6246,42	16 004,75	$a^4F'_4 - a^4F_5$	2	(2)	2	—	
47,26	002,60	$b^2D'_3 - \mu_{4,3}$	5	3 *TN*	5	—	
49,50	15 996,76	$^2G_5 - b^4G'_5$	8	4	6	8 II	
56,99	977,69	$b^2D'_3 - \lambda_3$	2+	(1)	—	—	
57,56	976,26	$a^4D'_3 - a^2F_4$	10	4	10	6 III	
62,815	962,86	$^2G_5 - b^4G'_6$ / $a^2P_2 - a^2D'_2$	1+	1 *D*	4	—	
65,97	954,81	$a^2D_3 - a^2G'_4$	—	—	1	—	
71,89	939,75	$^2G_4 - b^4G'_4$	1+	1	—	—	
73,06	936,78	$a^4G'_6 - a^4F_5$	10	6	7	4 III?	
75,16	931,45	$a^4D'_2 - a^4F_2$	3	2 *N*	4	—	
76,62	927,75	$a^4D'_3 - a^4F_3$	3	5	5	—	
91,89	889,09	$a^4F'_3 - a^4F_4$	2	1 *N*	3	—	
96,95	876,29	$a^2D_2 - b^4D'_3$	1+	—	2	—	
6313,07	835,78	$a^4G'_5 - a^4F_4$	4	3	6	—	
15,76	829,04	$b^2P_2 - b^2F_3$	—	—	1	—	
20,35	817,54	$b^2F'_4 - \iota_{5,4}$	20	6 *TN*	10	8 IV	
22,94	811,06	$a^4D'_4 - a^4F_4$	1+	—	2	—	
37,98	773,55	$a^4G'_3 - a^4F_3$	2	1 *TN*	3	—	
47,72	749,34	$b^2F'_4 - \varkappa_4$	2	4	10	10 V	
51,37	740,29	$b^2F'_3 - \lambda_3$	5	3 *TN*	6	2 V	
95,19	632,44	$a^4D'_1 - a^4F_2$	10	5	7	8 V	
6407,36	602,75	$b^2F'_4 - \beta_4$	1 + *br*	1 *TN*	2	—	
14,67	584,97	$b^2D'_2 - \xi_3$	1+	—	—	—	
17,79	577,38	$a^2P_1 - a^2D'_2$	10	9 *L*	7	15 III	
25,12	559,62	$^2G_5 - b^4D'_4$	2	2	4	—	
29,97	547,89	$^2G_4 - a^2F'_3$	4	5	7	4 III	
44,75	512,23	$a^4G'_5 - a^4F_5$	4	2	6	2 V	
50,24*	499,02	$^2G_4 - a^2G'_4$	30	10 *L*	10	80 I	
55,03	487,52	$a^4D'_4 - a^4F_5$	30	9	10	40 III	
63,02	468,38	$b^2D'_3 - \varkappa_3$	3	1 *TN*	5	—	
77,93	432,77	$a^4D'_2 - a^4F_3$	15	8	9	10 V	
82,83	421,11	$a^2P_1 - b^4F'_2$	1	2 *TN*	—	—	
90,33	403,29	$^2G_5 - a^2F'_4$	5	6	7	6 I	
6504,25	370,32	$a^4G'_4 - a^4F_4$	2	2	4	—	
40,64	284,81	$a^2P_2 - b^4G'_3$	—	—	1	—	
63,42	231,80	$^2G_5 - a^2G'_5$	10	7	9	40 II	
79,29	195,02	$b^2D'_2 - \lambda_3$	1 + *br*	(1)	8	—	
95,91	156,73	$a^4D'_3 - a^4F_4$	10	6	9	12 V	
6617,07	108.26	$b^2D'_3 - \tau_{32}$	2+	3 *RTN*	10 *d*	6 *N* V	
17,47	107,35	$b^2D'_3 - \varkappa_4$	1+			3 *N* V	
23,70	093,14	$a^2D_3 - a^2F'_4$	2	2 *D*	7	2 III?	
32,42	073,30	$a^2P_2 - a^2D'_3$	5	—	8	15 II	
63,68	002,58	$a^4G'_3 - a^4F_4$	—	—	2	—	
82,30	14 960,76	$b^2D'_3 - \beta_4$	—	—	1 *L*	—	
84,88	955,00	$b^2D_2 - b^2D'_2$	1 + *br*	1 *D*	3	—	
6720,97	874,71	$a^2F'_4 - a^2F_3$		—	2	—	
22,82	870,61	$b^2F'_3 - \tau_{32}$		—	2 *L*	—	
92,35	718,39	$b^4D'_4 - a^2F_3$		—	1	—	
6807,43	685,78	$b^2D'_2 - \varkappa_3$		—	1	—	
29,92	637,43	$^2G_4 - a^2F'_4$		—	1	—	
6910,84	466,04	$^2G_4 - a^2G'_5$		—	2	—	
37,85	409,72	$b^2D_3 - b^2F'_3$		—	7	4 III	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität			Bemerkungen
			Dhein	K. M.	King	
6946,33	14 392,13	$a^2P_2 - a^2F'_3$	—	2	—	
78,50	325,78	$b^2D'_2 - r_2$	—	2 *L Cr*?	—	
7004,82	271,95*	$a^2D'_2 - a^4D'_1$	—	5	3 III	
27,86	225,18	$a^2G'_5 - a^2F_4$	2 *N*	8	6 V	
42,61	195,37	$b^4D'_4 - a^6F'_5$	—	2	—	
54,08	172,29	$b^2D'_3 - b^2D'_3$	5	8	10 III	
94,64	091,26	$b^4D'_3 - a^2F_3$	—	4	1 IV	
7113,74	053,44	$a^2F'_4 - a^2F_4$	—	9	5 V	
34,37	012,82	$a^2G'_4 - a^2F_3$	2 *T N*	8	5 V	
54,71	13 972,98*	$a^2D'_2 - a^4D'_3$	—	8	8 II	
59,23	964,13	$a^2F'_3 - a^2F_3$	1 *T N*	8	6 V	
93,63	897,37	$b^4D'_4 - a^2F_4$	1 *T N*	8	4 V	
7217,36	851,67	$b^2P'_2 - a^2D'_2$	—	2	—	
50,09	789,15*	$a^2D'_2 - a^4F'_2$	—	3	1 III A	
85,29	722,52	$b^2D'_2 - b^2D'_2$	—	7	4 IV	
7315,72	665,44	$a^2D'_3 - a^4D'_2$	—	3	—	
53,48	595,27	$b^4D'_2 - a^2F_3$	—	2	—	
65,77	572,59	$b^4G'_4 - a^2F_3$	—	1	—	
88,66	530,53	$b^2D'_3 - b^2F'_4$	—	7	5 III	
7417,40	478,11*	$a^2D'_2 - a^4D'_3$	1 *L*	8	10 II	
37,15	442,31*	$a^2D'_2 - a^4F'_3$		4	1 III A	
57,43	405,76	$a^2G'_5 - a^4F_4$		8	6 V	
71,21	381,03	$b^4F'_5 - a^6F'_5$		1	—	
78,78	367,48	$a^2D'_2 - a^4F'_2$		1	—	
7502,74	324,80	$a^2D'_3 - a^4G'_3$		2	—	
26,32	283,05	$a^2D'_3 - a^2F_3$		1	—	
33,52	270,36	$b^4D'_3 - a^2F_4$		5	1 IV	
54,04	234,31	$a^2F'_4 - a^4F_4$		8	4 IV	
59,68	224,43	$b^4D'_4 - a^4F_2$		3	—	
61,08	221,98	$b^4D'_3 - a^4F_3$		4	—	
78,34	191,87	$a^2G'_4 - a^2F_4$		1	—	
86,72	177,31	$b^2D'_2 - b^2F'_3$		4	—	
90,60	170,57	$a^2D'_3 - a^4D'_3$		6	2 III	
7606,30	143,38	$a^2G'_4 - a^4F_3$		1	2 V	
10,29	136,49	$b^2P'_1 - a^2D'_2$		6	2 IV	
34,56	094,73	$a^2F'_3 - a^4F_3$		5	—	
41,43	082,88	$b^4F'_5 - a^2F_4$		1	—	
48,19	071,40	$b^4G'_3 - a^2F_3$		4	—	
7701,88	12 980,27	$a^2P_1 - b^4F'_2$		2	—	
12,68	962,10	$b^2P_2 - a^2D'_3$		9	6 III	
25,92	939,88	$b^2D'_2 - b^2D'_3$		2	—	
34,25	925,95	$b^4D'_1 - a^4F_2$		6	—	
43,27	910,90	$a^2F'_4 - a^4F_5$		5	—	
94,15	826,73	$^2G_5 - a^4G'_5$		1	—	
7809,25	801,81	$^2G_5 - a^4D'_4$		1	—	
10,39	799,94	$b^4F'_3 - a^2F_3$		1	—	
38,18	754,56	$b^4D'_4 - a^4F_5$		8	3 V	
40,05	751,52	$b^4G'_4 - a^2F_4$		7	—	
43,61	745,73	$a^2D'_2 - a^4F'_3$		1	—	
55,88	725,81	$b^4D'_2 - a^4F_3$		7	—	
69,92	703,12	$b^4G'_4 - a^4F_3$		6	2 V	
71,43	700,68	$b^4G'_3 - a^4F_2$		6	2 V	
7908,75	640,75	$b^4G'_5 - a^4F_4$		10	6 III?	

λ	$\nu_{vac.}$	Multiplett	Intensität		Bemerkungen
			K. M.	King	
7926,59	12 612,30	$b^2G'_4 - a^2F_3$	8	3 V	
66,12	549,72	$b^4F'_2 - a^2F_3$	2	—	
87,38	516,30	$a^2D_3 - a^4D'_4$	7	5 III	
96,83	501,52	$^2G_4 - a^4G'_4$	1	—	
8007,34	485,12	$b^2G'_5 - a^2F_4$	10	5 V	
22,15	462,07	$a^2D'_3 - a^2F_4$	7	—	
24,75	458,04	$b^4F'_4 - a^2F_4$	7	—	
29,29	450,98	$b^4D'_3 - a^4F_4$	7	—	
32,41	446,15	$c^4D'_4 - \mu_{4,3}$	1	—	
37,63	438,09	$a^2D_3 - a^4F'_3$	1	—	
41,33	432,34	$b^2D_2 - a^2D'_2$	2	—	
53,50	413,55	$a^2D'_3 - a^4F_3$	1	—	
56,03	409,59	$b^4F'_4 - a^4F_3$	8	2 V	
66,50	393,54	$a^2D'_2 - a^2F_3$	7	—	
80,23	372,49	$a^2G'_4 - a^4F_4$	5	—	
94,03	351,39	$b^4G'_6 - a^4F_5$	10	8 III	
8112,13	323,84	$a^2F'_3 - a^4F_4$	1		
16,43	317,31	$b^4G'_5 - a^4F_5$	7		
40,42	281,01	$b^2P_2 - a^2F'_3$	2		
52,03	263,52	$b^4F'_5 - a^4F_4$	6		
60,68	250,51	$b^4G'_3 - a^2F_4$	2		
93,05	202,12	$b^4G'_3 - a^4F_3$	8		
8208,67	178,90	$b^4F'_2 - a^4F_2$	8		
69,39	089,47	$b^2G'_4 - a^6F_5$	8		
8331,70	11 999,06	$a^2D_3 - a^4F'_4$	2		
45,59	979,08	$b^4F'_3 - a^2F_4$	2		
72,82	940,12	$b^4F'_5 - a^4F_5$	10		
78,37	932,22	$b^4G'_4 - a^4F_4$	7		
79,54	930,56	$b^4F'_3 - a^4F_3$	3		
8478,45	791,38	$b^2G'_4 - a^2F_4$	2		
8513,48	742,85	$b^2G'_4 - a^4F_3$	1		
59,04	680,35	$b^4F'_2 - a^4F_3$	2		
69,72	665,87	$b^2G'_5 - a^4F_4$	2		
86,71	642,72	$a^2D'_3 - a^4F_4$	3		
89,70	638,65	$b^4F'_4 - a^4F_4$	3		
8648,81	559,11	$a^2P_2 - a^4D'_3$	1		
58,18	546,60	$b^2D_3 - b^4F'_4$	1		
61,04	542,79	$b^2D_2 - a^2D'_2$	2		
75,02	524,19	$a^2D'_2 - a^4F_3$	1		
8819,15	335,85	$c^4G'_6 - \pi_5$	10		
35,22	315,23	$b^4F'_4 - a^4F_5$	8		
50,74	295,40	$b^2F'_4 - a^2F_3$	10		
8926,24	199,86	$b^2D_2 - a^2D'_2$	10		
58,46	159,56	$b^4F'_3 - a^4F_4$	6		
9544,52	10 474,34	$b^2F'_4 - a^2F_4$	2		
97,89	416,11	$b^2F'_3 - a^2F_3$	2		

unterschiede werden wir in der schon angekündigten Diskussion sprechen. Die Zahlen ohne Klammern bedeuten wie in der ersten Co-Arbeit Intensitäten nach King*, also Ofenmessungen, und zwar in der Reihenfolge:

* A. S. King, Contrib. Mt. Wils. Obs. Nr. 108 und 181.

Intensität im Bogen, im Ofen bei hoher, mittlerer und tiefer Temperatur; die römische Ziffer ist wieder die Temperaturklasse. Eingeklammerte Intensitäten sind im Infraroten nach C. C. Kiess und Meggers*, im übrigen Gebiet nach Dhein** angegeben.

Die neu eingeordneten Linien und alle, bei denen sich die Zuordnung geändert hat, stehen in Tabelle 3 beisammen. Es sind ohne die Linien der früheren Arbeit mehr als 700; E. H. bedeutet Messungen von Exner und Haschek***, M. W. diejenigen von Meggers und Walters**** in Absorption. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Dr. Bechert (München) unseren Dank zu sagen für vielfachen Rat und Hilfe.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones Físicas, Oktober 1927.

---

* W. M. Meggers, Sc. Pap. Bur. Stand. **14**, 637, 1918/19.

** Dhein, l. c.

*** Exner-Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck. Deuticke, Leipzig und Wien 1911.

**** W. M. Meggers und F. M. Walters, l. c.

Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen.

Von **E. Brüche** in Danzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Dezember 1927.)

Es wird auf die engen Beziehungen zwischen den beiden im Titel genannten Gebieten hingewiesen und ein Beitrag zur Vereinheitlichung des Gesamtgebietes geliefert. Nach Angabe eines Einteilungsschemas, das die Lenardschen und Franck-Hertzschen Definitionen über die beim Stoße zwischen Elektron und Molekel auftretenden Beeinflussungen vereinigt, werden die Querschnittsbegriffe in ihrer Bedeutung für Anzahl und Ausbeute der Stöße diskutiert. Es wird gezeigt, daß sich die einzelnen Quantensprünge auf die Wirkungsquerschnittskurve — wahrscheinlich als kleine Sprünge — aufprägen müssen, und daß Querschnittsuntersuchungen prinzipiell die Bestimmung von Ausbeuten gestatten. Ferner wird darauf hingewiesen, daß Maxima der Wirkungsquerschnittskurven durch den Einfluß von Quantensprüngen bedingt sein können.

Die Entwicklung der beiden wichtigen Gebiete der experimentellen Atom- und Molekelforschung, welche den

Verlauf der Querschnittskurven und die
Anregung von Quantensprüngen durch Stöße

betreffen, ist in den letzten Jahren fast unabhängig voneinander erfolgt.

Dabei sind gerade diese zwei Gebiete in ihren Zielen und Methoden besonders eng verwandt. Beide beschäftigen sich mit den Ereignissen beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Gasteilchen, stellen also „Elektronenstoßversuche“ dar. Beide benutzen zur Sondierung der Molekeleigenschaften freie langsame Elektronen, welche durch elektrische Felder auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht werden. Der Unterschied besteht dem Ziele nach im wesentlichen darin, daß das Hauptgewicht einerseits auf die Erfassung der räumlichen Ausdehnung der energetisch wirksamen Kraftfelder*, andererseits auf die Verfolgung der Energieumsetzung in demjenigen speziellen Sinne gelegt wird, wie es Franck und Jordan** durch den Satz charaktersieren: „Das erste Ziel

---

* C. Ramsauer, Jahrb. f. Rad. **19**, 352, 1923.

** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 51. Berlin, Springer, 1926.

aller Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstöße ist die genaue Festlegung der Voltgeschwindigkeiten, bei denen eine Umwandlung von kinetischer Energie der Elektronen in quantenhaft aufgenommene innere Energie der getroffenen Atome oder Moleküle erfolgt, sowie die Bestimmung der dabei auftretenden Quantensprünge". Diesem Unterschied in den Zielen entspricht als methodischer Unterschied, daß einerseits die Verringerung der Elektronenzahl beim Durchgang des Strahles durch eine Gasschicht in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit quantitativ gemessen wird, andererseits in verschiedenster Weise diejenigen Geschwindigkeiten des Elektronenstrahles festgelegt werden, bei denen beim Durchgang durch Gas quantenhafte Energieabgabe erfolgt.

Gegenüber den Querschnittsuntersuchungen haben die Untersuchungen über Quantensprünge das voraus, daß ihre Ergebnisse eine einfache Deutung im Sinne des Bohrschen Atommodells zulassen und somit umgekehrt zur Theorie vom Bau der Atome unmittelbar verwendbar sind. Dagegen ist eine quantitative Auswertung* der Querschnittskurven für die Modelle bisher nicht möglich gewesen. Diese Unzulänglichkeit der Theorie bedingt es auch, daß die Querschnittskurven sich auf die bestimmte Sonde der Untersuchung (z. B. Elektron) beziehen, während das Endergebnis der Quantensprunguntersuchungen der Molekel eigentümliche Energiestufen sind, welche mit der speziell verwandten Sonde nichts mehr zu tun haben. — Wichtig sind die Querschnittsmessungen über diesen modelltheoretischen Wert hinaus in ihrer Eigenschaft als quantitative Daten zur Errechnung der freien Weglängen und der Stoßzahlen, deren Kenntnis zur Auswertung einer Reihe moderner Untersuchungen notwendig ist. Sie stellen in diesem Sinne das „statistische" Gegenstück zu den „energetischen" Quantensprunguntersuchungen dar, wie es an späterer Stelle noch eingehend ausgeführt werden wird.

Zur Überbrückung der zwischen diesen beiden engverwandten Arbeitsgebieten entstandenen Trennung soll vorliegende Notiz beitragen, indem sie sich mit den vorhandenen Zusammenhängen beschäftigt. Die darin geäußerten Gedanken sind keineswegs durchgehend neu; sie finden sich vielmehr zum Teil in der Literatur angedeutet bzw. in ähnlicher Form

* Zum Beispiel in dem Sinne, daß man aus der Geschwindigkeitslage der Wirkungsquerschnittsmaxima auf die Geschwindigkeit maßgeblicher Molekelelektronen schließt (Resonanzeffekt?).

näher ausgeführt*. — An diesen Wunsch nach Vereinheitlichung des Gesamtgebiets knüpft sich außerdem die Hoffnung, durch derartige Betrachtungen zu neuen Fragestellungen für das Experiment zu gelangen.

1. Erfassung der Stoßvorgänge durch die Querschnitte und Sonderstellung des Wirkungsquerschnitts. Die Betrachtungen möchte ich mit diesem Abschnitt beginnen, welcher zum Teil vorbereitender und ordnender Natur ist und in welchem daher das Hauptthema — die Zusammenhänge — nicht allein im Vordergrund steht. Es sollen zunächst die Querschnittsbegriffe eingeführt und im besonderen der Wirkungsquerschnitt in seiner Bedeutung für die Stoßvorgänge besprochen werden.

Diese Vorarbeiten werden aber auch zum Hauptthema insofern einen Beitrag bringen, als die Frage angeschnitten wird, ob die Darstellung der Beeinflussungsvorgänge in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit zweckmäßiger durch die Querschnitte oder durch die freien Weglängen geschieht. —

Zur quantitativen Erfassung der Beeinflussungen, welche ein Elektron beim Durchgang durch Gas erfährt, sind die Querschnittsdefinitionen eingeführt worden, die sich eng an die Eigenschaften der Versuchsapparatur anschließen. Sie gehen letzten Endes auf Lenards Definition des absorbierenden Querschnitts zurück.

Bei dem Versuch, der dieser Definition zugrunde liegt, durchdringt ein Elektronenstrahl die l cm lange Schicht eines unter bestimmtem Druck p stehenden Gases. Aus der Verringerung der Elektronenintensität J_0 auf J ergibt sich aus dem experimentell bewiesenen Gesetz:

$$J = J_0 e^{-Q_p l}, \tag{1}$$

der zu diesem Drucke gehörige experimentelle Absorptionskoeffizient Q_p. Bei seiner Deutung muß man sehr vorsichtig sein. Er berücksichtigt, wenn bei der Messung nur ein geringes Gegenfeld in der Größenordnung eines Zehntel Volt zum Zurückhalten negativer Träger usw. angewandt wird, nur die stark abgelenkten (nach Lenards Terminologie: reflektierte oder unecht absorbierte) und die (echt) absorbierten Elektronen, nicht die wenig abgelenkten und die in ihrer Geschwindigkeit verringerten, die teilweise abgebremsten Elektronen.

---

* Vgl. besonders das grundlegende Werk von P. Lenard. Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten („Qu. ü. K."), Heidelberg. Neuherausgabe 1925 und die a. a. O. zitierte Zusammenfassung von Franck und Jordan.

Lenard* hat weiterhin dieser experimentellen Größe eine anschauliche Bedeutung gegeben, indem er gaskinetische Betrachtungen von Clausius** auf den Fall des Elektronenstoßes angewandt hat. Danach stellt der Absorptionskoeffizient Q_p die gesamte Querschnittsfläche aller in der Volumeneinheit bei dem betreffenden Drucke befindlichen Molekeln dar, soweit sie die oben aufgeführten Beeinflussungen bedingen. Er wird deswegen auch als Absorptionsquerschnitt bezeichnet.

Um verschiedene Versuche vergleichbar zu machen, reduziert man diese experimentellen Koeffizienten noch auf den Normaldruck 1 mm Quecksilbersäule und die Normaltemperatur 0° C nach der Beziehung:

$$Q_{p,t} = Q \cdot p \cdot \frac{273}{273 + t}. \qquad (2)$$

Das reduzierte Q stellt jetzt die (der Versuchsanordnung entsprechende) Querschnittfläche aller in der Volumeneinheit beim Druck 1 mm und der Temperatur 0° C befindlichen Molekeln dar. Sein Wert ist unmittelbar dem (entsprechenden) mittleren Querschnitt einer einzelnen Molekel proportional, den man daraus sofort bei Division durch die Loschmidtsche Zahl erhält***.

Wir betrachteten im vorhergehenden nur den klassischen Fall des Lenardschen Absorptionsquerschnitts. Doch sind Gesetz und Deutung hierauf nicht beschränkt. Es lassen sich vielmehr noch eine Reihe anderer „Querschnitte" in enger Anpassung an die jeweilige Versuchsapparatur definieren.

Unter sämtlichen, derartigen Querschnitten nimmt der von Ramsauer**** eingeführte Wirkungsquerschnitt, für den ebenfalls die Gültigkeit des e-Gesetzes bewiesen ist, eine besondere Stellung ein. Bei der Messung der Intensitätsverringerung nach dieser Definition sind alle irgendwie beeinflußten Elektronen auszuscheiden. Der unmittelbar experimentell erhaltene Wert kann ebenso wie oben ausgeführt auf eine Molekel bezogen werden. Er wird indessen gern wegen seiner anschaulichen Zahlengröße zwischen 10 und 100 cm² in der Schreibweise belassen, in der er die gesamte Querschnittsfläche aller Molekeln eines Kubikzentimers bei 1 mm Druck und 0° C bedeutet. Aus dem so angegebenen Wert $Q_{\text{Wirk.}}$ erhält man unter Benutzung der Loschmidtschen

---

* P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 737, 1903.

** R. Clausius, Pogg. Ann. **105**, 240, 1858.

*** P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 738, 1903 und C. Ramsauer, ebenda **64**, 522, 1921.

**** C. Ramsauer, ebenda **64**, 513, 1921.

Zahl den mittleren Querschnitt $q_{\text{Wirk.}}$ und den mittleren Durchmesser $d_{\text{Wirk.}}$ einer Molekel bei Annahme kugelförmiger Gestalt nach den Formeln:

$$q_{\text{Wirk.}} = \frac{Q_{\text{Wirk.}}}{N^*} = \frac{760 \cdot 22414}{6{,}061 \cdot 10^{23}} \cdot Q_{\text{Wirk.}} = 28{,}6 \cdot 10^{-18} \cdot Q_{\text{Wirk.}} \text{ cm}^2, \quad (3)$$

$$d_{\text{Wirk.}} = 2\sqrt{\frac{q_{\text{Wirk.}}}{\pi}} = 6{,}03 \cdot 10^{-9} \sqrt{Q_{\text{Wirk.}}} \text{ cm}. \quad (4)$$

Der so errechnete Molekelwirkungsquerschnitt nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als er logisch** den gesamten Wirkungsbereich bedeutet, in welchem ein Sondenelektron irgendwelche Beeinflussungen erfährt. Diese Ausnahmestellung des Wirkungsquerschnitts bedeutet, daß sich aus ihm die wichtigsten Stoßdaten, nämlich die mittlere freie Weglänge λ_p der Elektronen und ihre mittlere Stoßzahl pro Sekunde z_p beim Drucke p ergeben:

$$\lambda_p = \frac{1}{p \cdot Q_{\text{Wirk.}}}, \quad (5)$$

$$z_p = \frac{v}{\lambda_p} = v \cdot p \cdot Q_{\text{Wirk.}} \quad (6)$$

Man kann diese Zusammenhänge mit dem Absorptionsgesetz geradezu benutzen, um die freie Weglänge zu definieren, wie es Sommerfeld*** im Sinne der ursprünglichen Clausiusschen**** Ansätze vorgeschlagen hat. Sie würde dann aus der der Formel (1) entsprechenden Gleichung zu definieren sein:

$$J = J_0 e^{-\frac{l}{\lambda_p}}. \quad (7)$$

Danach wäre die freie Weglänge derjenige Weg, auf dem sich die Intensität, d. h. in unserem Falle die Anzahl der unbeeinflußten Elektronen, welche eine bestimmte Größe und Richtung der Geschwindigkeit haben, auf $1/e$ verkleinert.

Natürlich haben diese freien Weglängen und Stoßzahlen nur dann einen rechten Sinn, wenn bei einer Reihe von Zusammenstößen stets nur elastische Stöße (wie bei den Edelgasen usw. †) vorkommen, da sonst

---

* Zahlenwerte aus der Tabelle der allgem. phys. Konstante. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) 1926.

** Wegen der endlichen großen Schlitzbreiten der zur Messung wirklich verwandten Apparaturen kann diese Definition natürlich nur bis zu einer gewissen Annäherung erfüllt sein. Es muß im Auge behalten werden, daß es sich um Idealisierungen handelt.

*** A. Sommerfeld, Math. Vorl. (Wolfskehl-Kongr.) Göttingen VI, 147, 1914; vgl. auch P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 479, 1910.

**** R. Clausius, Kinetische Gastheorie, S. 93 ff. Braunschweig 1889.

† J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 373, 1913.

(z. B. wie bei CO_2) die Verhältnisse nach dem ersten Zusammenstoß vollständig geändert sein können. Es erscheint daher auch nicht zweckmäßig, die freie Weglänge allgemein zur Darstellung der Beeinflussungen an Stelle des Wirkungsquerschnitts zu benutzen. Hiergegen ist weiterhin noch besonders einzuwenden, daß die mittlere freie Weglänge druckabhängig ist, während der Wirkungsquerschnitt in jeder seiner beiden Schreibweisen eine Absolutgröße darstellt. Er gibt entweder direkt den mittleren Querschnitt eines oder den einer bestimmten Zahl von Molekeln an.

2. **Ein die Lenardschen und Franck-Hertzschen Begriffe vereinigendes Einteilungsschema der Beeinflussungen.** Bei der Aufstellung des Einteilungsschemas gehen wir von den grundlegenden Definitionen über die Kinetik langsamer Elektronen aus, wie sie einerseits von Lenard*, andererseits von Franck und Hertz** gegeben sind. Jedoch wollen wir uns weder der einen noch der anderen Darstellungsweise ganz anschließen, sondern entsprechend unserem Ziele und den experimentellen Erfordernissen des Grenzgebiets zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen, welche sich beide auf kleine Geschwindigkeiten beziehen, eine Verschmelzung der Einteilungsmöglichkeiten versuchen***.

In diesem Sinne sind in folgendem Schema die Beeinflussungsmöglichkeiten als Gesamtwirkungen zusammengestellt, welche auftreten

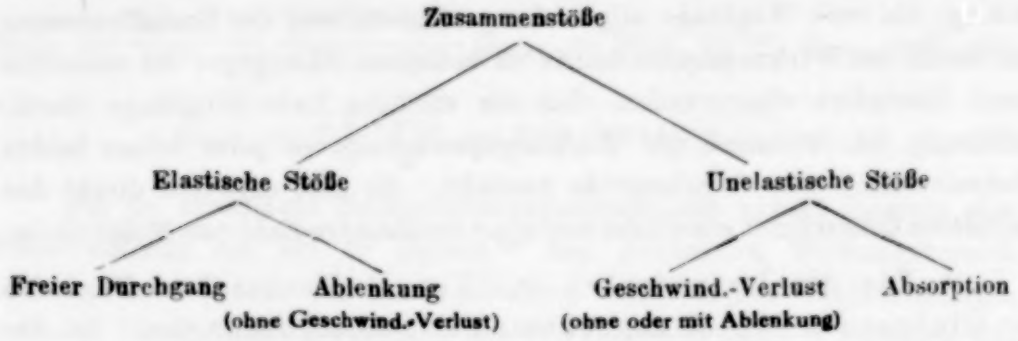
---

* P. Lenard, „Qu. ü. K." a. a. O. und die Ergänzungen und Anpassungen an neuere Versuchsergebnisse: Ann. d. Phys. **80**, 24, 1926. Vgl. auch Handb. d. Experimentalphys. (Wien-Harms) Band XIV.

** Vgl. z. B. Franck-Jordan, Anregung usw. a. a. O.

*** Eine direkte Gegenüberstellung der Lenardschen und Franck-Hertzschen Einteilung ist schon früher einmal, und zwar von Minkowski und Sponer (R. Minkowski und H. Sponer, Ergebn. d. exakten Naturwiss. III, 67, 1924) gegeben worden. Diese Darstellung versucht keine Verschmelzung, sondern will die älteren Lenardschen Definitionen auf die unmittelbare Darstellung derartiger Untersuchungsergebnisse beschränkt wissen. So sagen die Verfasser S. 68: „Wenn es jedoch darauf ankommt, nicht das Verhalten eines Kathodenstrahlbündels, sondern die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Elektron und einem Atom zu beschreiben, ist es bei dem heutigen Stande unserer Anschauungen über den Bau der Atome zweckmäßiger, die Unterscheidung von Diffusion und Absorption zu verlassen". Dieser Ansicht kann ich keineswegs beitreten: Der Inhalt der Lenardschen Einteilung über die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Elektron und einem Atom bzw. Molekel läßt sich nicht durch die beiden Begriffe Absorption und Diffusion allein charakterisieren. Die Lenardsche Darstellung umfaßt vielmehr unter anderem auch die gerade in diesem Zusammenhang wichtigen Geschwindigkeitsverluste und hat ihren besonderen Wert durch die Möglichkeit, die Beeinflussungen quantitativ zu erfassen.

können, wenn ein Elektron mit einer Molekel in irgend eine Wechselwirkung tritt.



Das wesentlichste dieser Darstellung ist in der Überordnung der aus energetischen Gründen wertvollen Stoßbegriffe über die Einzelbeeinflussungen zu sehen. Übertragen wir das mechanische Bild des „Zusammenstoßes" zweier Körper auf unseren Fall der Wechselwirkung zwischen Elektron und Molekel, so denken wir uns dabei den Wirkungsbereich eines Elektrons oder einer Molekel endlich begrenzt. Das wäre klassisch aufgefaßt ein Spezialfall, der kaum erfüllt sein dürfte, da er endliche Kraftfelder voraussetzt. Quantentheoretisch dagegen wäre ein endlicher Wirkungsbereich verständlich. Jedenfalls ist das Bild des Zusammenstoßes für praktische Zwecke sehr geeignet. Wir unterscheiden weiterhin mit Franck und Hertz „elastische" und „unelastische" Stöße. Dabei soll ein Stoß als „elastisch" bezeichnet werden, wenn die Aufteilung der Energie auf die Stoßpartner nach den Gesetzen des elastischen Stoßes der Mechanik geschieht. Auch hierbei sind Energieänderungen des Elektrons vorhanden, die jedoch wegen ihrer Kleinheit gegenüber denen, die bei „unelastischen" Stößen auftreten, vernachlässigbar sind. Wir können nach dieser Abmachung von „Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust" reden. Entsprechend soll ein Stoß als „unelastisch" bezeichnet werden, wenn das Elektron bei der Wechselwirkung einen Geschwindigkeitsverlust erleidet, der denjenigen übertrifft, der bei Gültigkeit der elastischen Stoßgesetze zu erwarten wäre. Die Unterteilung dieser Gruppe in „Geschwindigkeitsverlust" und „Absorption" ist hier zunächst nicht ganz logisch, wenn man die Absorption allein durch die Enderscheinung beschreiben würde, daß bei ihr Reduktion der Geschwindigkeit bis zu gaskinetischer Größenordnung auftritt. In dieser Fassung wäre sie ja nur ein Spezialfall des Geschwindigkeitsverlustes. Da sie aber nach der experimentellen Kenntnis etwas Selbständiges zu sein scheint, wird ihr ein besonderer Mechanismus zugrunde liegen, den

wir in dem zeitweisen oder dauernden Festhalten des Elektrons sehen wollen. Ob das berechtigt ist, muß dahingestellt bleiben, bis der Mechanismus der Absorption experimentell geklärt ist. Ebenso muß dahingestellt bleiben, ob die Absorption eine wichtige Rolle bei der Intensitätsverringerung spielt, oder ob diese angeblich allein durch die Ablenkung bestimmt wird.

In diesem Grundschema ist eine weitere Unterteilung der Beeinflussungen unterblieben. So wird man besonders die Lenardsche Unterteilung der Ablenkung in Diffusion und Reflexion vermissen. Sie ließe sich, wenn man es wünscht, ohne Schwierigkeiten einfügen, indem man die Hauptbeeinflussung der „Ablenkung" in zwei Unterabteilungen zerspaltet. Ich persönlich möchte jedoch wegen begrifflicher und besonders experimenteller* Trennungsschwierigkeiten im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten zumindest in dieser Haupteinteilung ohne sie auszukommen suchen**.

Entsprechend der weiteren Unterteilung der Ablenkung könnte man auch die Geschwindigkeitsverluste weiter unterteilen, zunächst nach Anregung und Ionisation und darüber hinausgehend im Sinne einzelner Terme, wie es durch spätere Betrachtungen noch deutlicher werden wird.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß sich das Schema zunächst nur auf den Stoß eines Elektrons mit einer unangeregten, neutralen Molekel beziehen soll, so daß die komplizierten Stöße (Stöße zweiter Art usw.) hier nicht auftreten. Diese ließen sich etwa in entsprechende Parallelschemata organisch einreihen.

3. Anpassung der Querschnittsdefinition an das Einteilungsschema und Deutung der Teilquerschnitte als Stoßausbeuten. Wir hatten gesehen, daß der Begriff des Lenardschen Absorptionsquerschnitts eng mit einer speziellen Apparatur verbunden ist, im Gegensatz zu der allgemeineren Bedeutung des Wirkungsquerschnitts. Es liegt nun nahe, sich von den speziellen Versuchsanordnungen ganz loszulösen, nur den Wirkungsquerschnitt zu behalten und diesen entsprechend den Beeinflussungsmöglichkeiten in seine Einzelsummanden

---

* Vgl. die neueste Arbeit über „Diffusion" von E. Zachmann (Ann. d. Phys. **84**, 20, 1927), in der die Unterscheidungsschwierigkeiten zwischen Diffusion und Reflexion deutlich zum Ausdruck kommen.

** Lenard selbst hat neuerdings (Ann. d. Phys. **80**, 27, 1926) die Möglichkeit eines stetigen Überganges zwischen „Reflexion" und „Diffusion" bei kleinen Geschwindigkeiten erwogen und darauf hingewiesen, daß dann die beiden Beeinflussungen nicht zu trennen sein würden.

zu zerlegen, wie es schon Lenard* in ähnlicher Weise mit dem energieumsetzenden Querschnitt durchgeführt hat**. Man hätte dann im Anschluß an das Schema der Beeinflussungen***:

$$Q_{\text{Wirk.}} = Q_{\text{Abl.}} + Q_{\text{Brems.}} + Q_{\text{Fest.}}$$

$Q_{\text{Wirk.}}$ = Wirkungs-Querschnitt.
$Q_{\text{Abl.}}$ = Ablenkungs-Querschnitt oder Teilquerschnitt der Ablenkung.
$Q_{\text{Brems.}}$ = Bremsungs-Querschnitt oder Teilquerschnitt des Geschwindigkeitsverlustes.
$Q_{\text{Fest.}}$ = Festhaltungs-Querschnitt oder Teilquerschnitt der Absorption****.

Es ist vorläufig nicht nötig, über die Größe des fortgelassenen Querschnitteiles Q_{Frei} im einzelnen näher zu diskutieren, als es schon S. 120 getan wurde. Man könnte ihn auch willkürlich endlich rechnen, indem man den Gesamtquerschnitt — ähnlich wie die Energie beim Bohrschen Modell von einem bestimmten Energieniveau aus rechnet — z. B. gleich dem Maximalquerschnitt ansetzt. Das könnte für manche Betrachtungen zweckmäßig sein und würde die Anschaulichkeit erhöhen.

Diese Einzelsummanden wird man ganz analog als Querschnitte bezeichnen können, ohne daß es notwendig erscheint, sie als bestimmte Querschnittsteile des Molekels zu deuten. Offensichtlich liegt hier auch der Fall ganz anders als beim Wirkungsquerschnitt, dessen anschauliche Bedeutung als die für die Stoßvorgänge maßgebliche Querschnittsfläche der Molekel vollständig einwandfrei ist. Doch lassen sich diese „Teilquerschnitte" leicht in etwas anderer Form schreiben, in der ihnen dann eine bestimmte einfache Bedeutung zukommt. Da nämlich die Stoßzahlen den Querschnitten direkt proportional sind (vgl. Gleichung 6), gibt der Quotient aus einem Teilquerschnitt zu dem gesamten Wirkungsquerschnitt an, wie groß die Ausbeute der Stöße ist, bei denen der dem Teilquerschnitt entsprechende Effekt auftritt. Es wird somit die

---

* P. Lenard, „Qu. ü. K." a. a. O. S. 181.

** Die Möglichkeit dafür ist an die Gültigkeit des e-Gesetzes auch für die Einzelbeeinflussungen geknüpft, was nach Beweis der Gültigkeit für den (experimentellen) Absorptions- und den Wirkungsquerschnitt genügend wahrscheinlich gemacht sein dürfte.

*** Wenn ich als Index für den letzten der vier Querschnitte nicht „Abs.", sondern „Fest." schreibe, so geschieht das, abgesehen von der sonst leicht möglichen Verwechlung mit „Abl.", im wesentlichen, um daran zu erinnern, daß dieser „Teilquerschnitt der Absorption" nicht mit dem „experimentellen Absorptionsquerschnitt" im Lenardschen Sinne identisch ist.

**** Vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, 544, 1926, wo der Zerlegungsgedanke in dieser Form angedeutet ist.

Ausbeute oder mittlere Wahrscheinlichkeit der Ablenkung:

$$W_{\text{Abl.}} = Q_{\text{Abl.}}/Q_{\text{Wirk.}},$$

des Geschwindigkeitsverlustes (Bremsung):

$$W_{\text{Brems.}} = Q_{\text{Brems.}}/Q_{\text{Wirk.}},$$

der Absorption (Festhaltung):

$$W_{\text{Fest.}} = Q_{\text{Fest.}}/Q_{\text{Wirk.}}$$

Hier führt unsere Betrachtung auf die schon frühzeitig* aufgeworfene Frage nach dem Unterschied zwischen dem gesamten Wirkungsquerschnitt und dem oben erwähnten (experimentellen) Absorptionsquerschnitt, die in diesem Zusammenhang einen besonderen Sinn gewinnt. In der zuletzt** geäußerten allgemeinen Fassung ist sie mit der Fragestellung, die unserer Betrachtung zugrunde lag, unmittelbar identisch. Diese allgemeinere Fassung lautet: „Wie setzt sich der Wirkungsquerschnitt aus den Einzelsummanden, die allein die Ablenkung, die Geschwindigkeitsverluste und die Absorption betreffen, zusammen?" Übersetzt man sie entsprechend der neuen Auffassung, so lautet sie: „Wie groß ist die mittlere Wahrscheinlichkeit für einen ablenkenden, geschwindigkeitsvermindernden und absorbierenden Stoß?".

4. Sprunghafter Verlauf der Wirkungsquerschnittskurve als Folge von Quantensprüngen. Durch vorstehende Betrachtungen traten die bestehenden Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den beiden hier interessierenden Gebieten deutlich hervor. Ferner näherte sich durch die Umformung in der Auffassung der Teilquerschnitte eine Reihe von Fragestellungen des Wirkungsquerschnittsgebietes auch in der Form merklich denen des Gebiets der Quantensprünge. Jedoch fehlte in unseren Betrachtungen noch das Eigentümliche jenes Gebiets, nämlich das Qantenhafte vollständig. Um nun den Einfluß der bei Stoßvorgängen eintretenden quantenhaften Energieaufnahmen auf die Querschnittsgröße zu erkennen, muß an Stelle der bisherigen allgemeinen Erwägungen die Betrachtung diesbezüglicher Einzelheiten treten. Zunächst ist festzustellen, daß Quantensprünge, die einen Geschwindigkeitsverlust des stoßenden Elektrons bedeuten, unmittelbar eine Vergrößerung des Querschnitts $Q_{\text{Brems.}}$ bedingen, wodurch dann auch der gesamte Wirkungsquerschnitt $Q_{\text{Wirk.}}$ vergrößert wird.

* C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 515, 1921.
** Derselbe, ebenda **83**, 1134, 1927.

Die Größe der quantenhaften Energieverluste stoßender Elektronen beim Zusammentreffen mit einem Atom bzw. einer Molekel wird bekanntlich durch die kritischen Potentiale charakterisiert. Unter diesen ist das Resonanzpotential besonders wichtig, da es diejenige Voltenergie angibt, die zur Hebung des Leuchtelektrons von der tiefsten auf die nächst höhere Bohrsche Bahn im Atom notwendig ist. Es gibt bei einatomigen Gasen ohne Elektronenaffinität die geringste Energie an, die von einem Atom, dessen Leuchtelektron auf der Grundbahn kreist, aufgenommen werden kann*. Diese Sonderstellung des Resonanzpotentials bedeutet für den Verlauf der Wirkungsquerschnittskurven eine Scheidung der Geschwindigkeitsbereiche in dem Sinne des folgenden speziellen Beispiels. Quecksilberdampf, der bei 4,9 Volt das Resonanzpotential — entsprechend der Resonanzlinie 2537 Å — hat, gehört nach Franck und Hertz zu den einatomigen Gasen ohne Elektronenaffinität, für die unterhalb der Resonanzspannung allein elastische Reflexion beobachtet ist. Bei den Stoßvorgängen spielen demnach unterhalb der Resonanzspannung die Erscheinungen der Absorption und Geschwindigkeitsverluste keine Rolle, so daß der Querschnitt $Q_{\text{Wirk.}}$ hier mit dem ablenkenden Querschnitt $Q_{\text{Abl.}}$ identisch wäre, während die anderen Summanden, besonders $Q_{\text{Brems.}}$ und damit auch die Ausbeute $W_{\text{Brems.}}$, Null sind**. Oberhalb der Resonanzspannung ist $Q_{\text{Brems.}}$ dagegen von Null verschieden, da von dieser Spannung ab beim Stoß Quantenenergie an das Atom übertragen wird. Gerade bei Überschreitung dieses Potentials gewinnt $Q_{\text{Brems.}}$ bzw. $W_{\text{Brems.}}$ einen endlichen Wert***. Es tritt also eine Unstetigkeit im Verlauf dieser Funktion auf, die sich auch der Wirkungsquerschnittskurve als Summenkurve der verschiedenen Querschnitte aufprägen muß****.

---

* Wir wollen hier absehen von komplizierteren Verhältnissen, wie sie bei mehratomigen Molekeln (mit Elektronenaffinität) außer Zweifel stehen, bei denen Geschwindigkeitsverlust und Absorption sichergestellt ist. Man hätte da z. B. an die Anregung von Schwingungsquanten im Molekelverbande zu denken (vgl. z. B. Franck-Jordan a. a. O. und W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26,1927).

** Es kann von den darunter liegenden verbotenen Sprüngen abgesehen werden. J. Franck und E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920; vgl. auch R. G. Loyarte, Phys. ZS. **28**, 904, 1927.

*** Es könnte natürlich auch sein, daß die Ausbeute stetig ohne Knick von Null zu endlichen Werten ansteigt, doch widerspricht das aller Erfahrung.

**** Eine ähnliche Überlegung ist übrigens für die Kurve der Sekundärstrahlausbeute von Franck und Jordan (a. a. O. S. 185) durchgeführt worden. In unserem Sinne gehört auch die Sekundärstrahlausbeute zu den Größen, die auf die Struktur der Wirkungsquerschnittskurve von Einfluß sind.

Unsere Überlegung führt also zu der Vorstellung, daß die Wirkungsquerschnittskurve bei der Resonanzspannung eine Unstetigkeitsstelle, also einen Knick hat. Während unterhalb der Resonanzspannung der Verlauf stetig ist, leitet dieser erste Knick eine ganze Reihe von Knicken ein, denn jede von der Grundbahn ausgehende Sprungmöglichkeit (Anregung oder Ionisation) wird bei der betreffenden Geschwindigkeit einen Knick in der Wirkungsquerschnittskurve bedeuten.

Weiterhin läßt sich vermuten, daß der Einfluß der Quantensprünge sich nicht nur in Knicken, sondern noch wesentlich ausgeprägter äußert. Diese Vermutungen knüpfen sich an neuere Untersuchungen über die Ausbeute von Quantensprüngen, also über den mathematischen Charakter der Funktion $W_{\text{Brems.}}$.

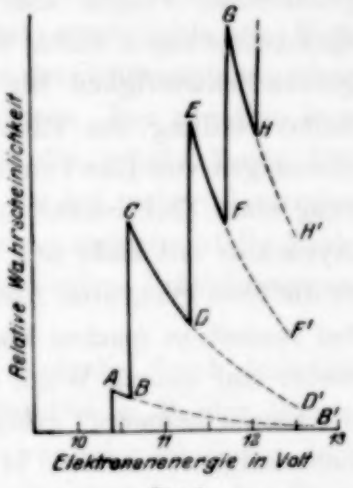


Fig. 1.

Schon ältere Arbeiten hatten ergeben, daß ein Maximum der Ausbeutefunktion (damals in etwas anderem Sinne, nämlich unter Bezug auf eine Linie an Stelle eines Terms als Anregungsfunktion bezeichnet) vorhanden ist *, und daß dieses Maximum nur wenige bzw. wenige Zehntel Volt von dem kritischen Potential entfernt liegt **. Weitergehend war von Franck und Hertz *** die Vermutung ausgesprochen worden, daß dieses Maximum gerade an der Stelle des kritischen Potentials liege, welcher Ansicht sich auch Seeliger **** anschloß. Es sprach dafür besonders die Übereinstimmung der Messungen von kritischen Potentialen nach verschiedenen Methoden †. — Neuerdings hat nun Lawrence †† bei Ausbeuteuntersuchungen der Ionisierung des Quecksilberdampfes diese Vermutung experimentell bestätigt. Er findet, daß die maximale Wahrscheinlichkeit des Vorganges dann vorhanden ist, wenn das stoßende Elektron gerade die Ionisierungsenergie hat. Fig. 1, die der Originalarbeit unter Verdeutschung der Koordinatenbezeichnungen

---

* Arbeiten von R. Seeliger und Mitarbeitern, besonders Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919; Phys. ZS. **25**, 56, 1924. — Vgl. zu diesen Fragen auch R. Seeliger, Gasentladungen. Leipzig 1927.

** J. R. Eldridge, Phys. Rev., **20**, 456, 1922. H. Sponer, ZS. f. Phys., **7**, 185, 1921.

*** Diskussionsbemerkungen zum Vortrag Seeliger, Phys. ZS. **22**, 613, 1921.

**** R. Seeliger, Phys. ZS. **25**, 58, 1924.

† H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 198, 1921.

†† E. O. Lawrence, Phys. Rev. **28**, 947, 1926.

entnommen ist, zeigt seine Endkurve der Ionisierungswahrscheinlichkeiten in relativem Maße*.

Man wird nach diesen Messungen zu vermuten haben, daß die Wirkungsquerschnittskurven in ihrer Feinstruktur nicht nur Knicke, sondern sogar Sprünge haben, wobei jedem Quantensprung ein Sprung — oder anders ausgedrückt eine Stufe — in der Wirkungsquerschnittskurve entspricht.

5. Wirkungsquerschnittsmessungen als Methode zur Festlegung von Stoßausbeuten. Betrachten wir noch kurz die beiden praktischen Fragen über den Nachweis und über die Verfolgung von Quantensprüngen durch Wirkungssquerschnittsmessungen. Da scheint die größte Schwierigkeit für den Nachweis überhaupt in der Geschwindigkeitsverteilung des Elektronenstrahls zu bestehen. Doch haben die Messungen von Lawrence die Überwindlichkeit gezeigt, dem die Definierung eines Elektronenstrahls durch eine der Ramsauerschen ähnlichen Apparatur mit mehr und feineren Blenden in so weitem Maße gelang, daß er die oben genannten Aussagen über den Charakter der Ausbeutefunktion bei Ionisation machen konnte. Man hätte nach diesen Erfahrungen entweder auf diesem Wege oder auch mit der Anordnung von Rusch**, die hierzu besonders geeignet erscheint, weiter zu arbeiten. Eine zweite Schwierigkeit besteht in der Kleinheit der zu erwartenden Sprünge, die nach Ausbeutemessungen von Dymond*** an einer He-Linie und Sponer**** an der Quecksilberresonanzlinie nur die Größenordnung eines Prozentes haben werden. Doch wäre der Nachweis trotz der Kleinheit bei Verwendung einer besonders empfindlichen Schaltung wohl möglich, selbst wenn die Sprünge nur wenige Zehntel Prozent der Wirkungsquerschnittsordinate betrügen.

Ich selbst habe diesen Nachweis mit der in meinen Annalen-Arbeiten† benutzten magnetischen Apparatur versucht, allerdings wegen der Strahlverteilung ohne Erfolg. Ich benutzte dazu die Åkessonsche

---

* Man vergleiche auch die theoretische Untersuchung Borns: Zur Wellenmechanik der Stoßvorgänge. (Nachr. d. Wissensch. Ges. Göttingen [1926], S. 157, 1927.) In dieser Arbeit errechnet Born, ausgehend von Ansätzen der Schrödingerschen Wellenmechanik u. a. den Verlauf des „Querschnitts der anregenden Stöße". Er findet, daß dieser Querschnitt bei Überschreitung der Anregungsspannung steil von Null ansteigt.

** M. Rusch, Ann. d. Phys. **80**, 707, 1926.

*** E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London **107**, 291, 1925.

**** H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 198, 1921, mit der Änderung nach Hertz' neuer Elektronendiffusionstheorie, ZS. f. Phys. **32**, 306, 1925.

† E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927; **83**, 1065, 1927; **84**, 279, 1927.

Meßart in sinngemäßer Weise auf die magnetische Methode übertragen. Zunächst wurden für ein kleines Gebiet, in welchem ein Sprung zu vermuten war (z. B. zwischen 7,4 und 8,4 Volt bei Sauerstoff), der Zusammenhang zwischen Magnetfeld–Stromstärke und Beschleunigungsspannung möglichst sorgfältig ermittelt. Dann wurde unter Benutzung dieses Zusammenhanges die Abhängigkeit der Elektronenintensität von der magnetisch festgelegten Strahlgeschwindigkeit im Vakuum und in dem betreffenden Gase bei etwa 0,01 mm Druck untersucht. Das geschah durch etwa je 10 Messungen in möglichst schneller Folge, wie es die Verwendung von Fadenelektrometer und Ableitungswiderstand erlaubte. Eine besondere Schaltung des Elektrometers als Nullinstrument ermöglichte die Meßempfindlichkeit so zu steigern, daß ein Sprung von der Größenordnung eines Prozentes hätte einwandfrei gefunden werden müssen. Der negative Ausfall der Versuche ist jedoch zwanglos durch die relativ breite Geschwindigkeitsverteilung des Elektronenstrahls, die bei meiner Apparatur etwa $^1/_9$ Volt betrug, zu erklären. Es muß daher der experimentelle Nachweis einer späteren speziell auf dieses Ziel angelegten Präzisionsuntersuchung überlassen bleiben.

Wesentlich lohnender ist die umgekehrte Aufgabe, durch derartige Wirkungsquerschnittsmessungen die Ausbeutefunktion z. B. der Quecksilberresonanzlinie quantitativ festzulegen, was zwar sehr schwierig, doch nicht hoffnungslos erscheint. Es würde das die Beantwortung der Frage nach den Einzelsummanden von $Q_{\text{Brems.}}$ bedeuten, also eine Verfeinerung der schon erwähnten Fragestellung nach den Einzelsummanden von $Q_{\text{Wirk.}}$ Gelänge es, die Querschnittsmessungen zu einer brauchbaren Methode in diesem Sinne auszubauen, so wäre damit ein erheblicher Schritt vorwärts getan, denn die Ergebnisse, die bisher in dieser Richtung erzielt sind, sind wenig befriedigend.

6. Erklärung von Wirkungsquerschnittsmaxima durch Quantensprünge. Ich möchte hier noch eine Bemerkung anschließen, die mit dem Thema der ganzen Notiz ebenfalls im Zusammenhang steht, wenn auch das Quantenhafte nicht unmittelbar zum Ausdruck kommt. Es handelt sich in gewisser Beziehung um ein Gegenstück zu den Überlegungen der vorhergehenden Abschnitte. Dort interessierten die einzelnen Quantensprünge in ihrem Einfluß auf die Feinstruktur der Wirkungsquerschnittskurve; es war ein „differentialer“ Einfluß. Hier soll nun die Gesamtheit aller auftretenden Quantensprünge in ihrem Einfluß auf den Charakter der Wirkungsquerschnittskurve betrachtet werden, es handelt sich also um einen „integralen“ Einfluß. Die Frage

ist: Lassen sich Maxima der Wirkungsquerschnittskurven durch diesen integralen Einfluß von Quantensprüngen erklären? Dabei ist besonders an die bei höheren Geschwindigkeiten gelegenen zweiten flacheren und breiteren Maxima bei N_2, CO, N_2O, CO_2 und eventuell auch an die O_2-Kurve zu denken.

Nach Untersuchungen über die Ausbeute ionisierender Stöße*, bei denen es sich nicht um die Ausbeute eines einzelnen Terms, sondern um die Summe der Ausbeute sämtlicher möglicher Ionisierungen handelt, haben solche integralen Ausbeutefunktionen Maxima zwischen 70 und 350 Volt und Größen der Ausbeuten bis zu 50%**. In diesem Gebiet kann also der Querschnitt $Q_{\text{Brems.}}$ durchaus bestimmend sein für den Charakter der Wirkungsquerschnittskurve und somit könnte er auch Maxima bedingen. Die zu erklärenden Maxima liegen indessen bei wesentlich kleineren Geschwindigkeiten, wo derartige integrale Ausbeuteuntersuchungen kaum durchgeführt sind.

Die einzige*** Untersuchung, die in dieser Hinsicht direkt verwertbar wäre, ist die von Åkesson****. Åkesson selbst diskutiert in seiner Arbeit: „Über die Geschwindigkeitsverluste bei langsamen Kathodenstrahlen und über deren selektive Absorption" diese Möglichkeit und glaubt sich zu schließen berechtigt †, „daß die selektive Absorption im allgemeinen durch das Eintreffen der Geschwindigkeitsverluste bei dieser Geschwindigkeit verursacht ist". Der bündige Schluß ist indessen keineswegs möglich. Ganz abgesehen von dem Fehlen quantitativer Werte ist schon deswegen ein unmittelbarer Zusamenhang nicht feststellbar, weil Åkesson gar nicht Wirkungsquerschnitte mißt, bei seiner Schaltung vielmehr auch diejenigen Elektronen als unbeeinflußt in den Auffangkäfig gelangen läßt, welche Geschwindigkeitsverluste erlitten haben. — Wertet man jetzt, wo die quantitativen Wirkungsquerschnittskurven vorliegen, die Åkessonschen Stufenkurven aus, indem man ohne Rücksicht auf Schwierigkeiten der Deutung†† Bremsungs-Querschnitte errechnet, so findet man, daß die

---

* Zum Beispiel W. Kossel, Ann. d. Phys. **37**, 393, 1912. (Weitere Literatur siehe Franck-Jordan, a. a. O. S. 186.)

** Vergleiche auch die Lenardsche Tabelle über die Zusammensetzung des energieumsetzenden Molekularquerschnitts bei Luft, „Qu. ü. K." a. a. O. S. 181.

*** Ich sehe ab von: H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921. Mayers Resultate bestätigen übrigens die Åkessonschen Messungen fast quantitatativ.

**** N. Åkesson, Lunds Univ Års. (N. F.) Avd. II, Bd. 12, Nr. 11, 1916.

† Ebenda S. 39.

†† Vgl. Franck-Jordan, a. a. O. S. 180.

Ausbeute dieser kritischen Potentiale allein nicht zur Erklärung der Maxima ausreicht. Doch darf dies Resultat aus den Åkessonschen Messungen nicht als beweisend betrachtet werden.

Gelingt es aus Mangel an experimentellen Daten auch nicht, diese Vermutung quantitativ nachzurechnen, so läßt sich doch eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Grenzbedingung angeben. Es muß nämlich am Fuß der zu erklärenden (zweiten) Maxima oder bei kleineren Geschwindigkeiten ein kritisches Potential liegen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist natürlich eine Erklärung der zweiten Maxima in diesem Sinne von vornherein unmöglich. Als kritische Potentiale kommen besonders in Frage: (Ungedeutete) Åkesson-Potentiale und Anregungsspannungen, vielleicht auch Dissoziationsarbeiten usw. Zur Nachprüfung sind in folgender Tabelle diese Potentiale, soweit sie mir bekannt waren, mit den Daten der Querschnittsmaxima bzw. der bei kleinerer Geschwindigkeit gelegenen Minima zusammengestellt.

Unsere notwendige Bedingung ist nach dieser Tabelle im allgemeinen erfüllt, wobei die bei N_2 und CO_2 fast quantitative Übereinstimmung der Åkessonpotentiale mit den Geschwindigkeitswerten, bei denen die zweiten Maxima anzusteigen beginnen, besonders auffällig ist.

Gas	Wirkungsquerschnittsmaximum (zweites, bei höherer Geschwindigkeit gelegen)			Kritisches Potential		
	$100\frac{Q_{max.}-Q_{min.}}{Q_{max.}}$	Geschwindigkeitslage des		nach Åkesson*	der Anregung**	der Dissoziation***
		Maximums	Minimums			
	%	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
N_2	22	19	7,3	7,1	7,9	11,4
CO	11	19	8,4	nicht genau feststellbar	6,2 (7,2)	11,2
CO_2	50	25	6,2	6,4	10,0	—
N_2O	50	25	5,0	(8) Wert fraglich	—	—
$[O_2]$	50	14	~7	8,3	7,9	7,0

Wird sich, was ich persönlich sehr stark vermute, diese Erklärungsmöglichkeit als den Tatsachen entsprechend erweisen, so hätte sich damit für einige Fälle ein den Kurvencharakter bestimmender Einfluß der Quantensprünge gezeigt. — Die zwei Maxima bei N_2, CO, N_2O und CO_2 hätten nicht nur nichts miteinander zu tun, sondern wären sogar vollständig andersartig bedingt. Das Fortfallen des zweiten Maximums in der Restkurve würde den „Resonanzcharakter" des ersten steilen Anfangs-

* Entnommen von Åkesson (a. a. O.), S. 34, Tabelle XIII.

** Entnommen aus Franck-Jordan (a. a. O.), S. 269, 274, 286.

*** Entnommen von H. Sponer, Ergebnisse d. exakten Naturw. VI, 101, 1927.

maximums noch stärker hervortreten lassen. Es wäre dann nahegelegt, den Gedanken zu verfolgen, daß diese Maxima mit Geschwindigkeiten der Molekelelektronen vielleicht auch den Dipolgrößen * in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Wir kommen so zum Schluß unserer Betrachtungen, die uns einige der Beziehungen zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen vergegenwärtigt haben. Besonders die letzten Bemerkungen über die Ausbeute der Stöße usw. zeigten die enge Zusammengehörigkeit der beiden Gebiete. Einerseits müssen die Quantensprünge sowohl auf den Charakter als auch auf die Feinstruktur der Wirkungsquerschnittskurven wesentlichen Einfluß haben. Andererseits ergänzen die Querschnittsuntersuchungen diejenigen der Quantensprünge in einem wichtigen Punkte. Sie ergeben prinzipiell nicht nur die zur Anregung eines Terms notwendige Minimalenergie (Anregungspotential usw.), sondern darüber hinaus auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Stoß eines Elektrons von bestimmter Geschwindigkeit tatsächlich zu einer Anregung führt (Ausbeutefunktion).

Danzig-Langfuhr, Phys. Institut d. Techn. Hochschule, Nov. 1927.

* E. Brüche, Ann. d. Phys. **83**, 1122, 1927.

Zur Theorie der Schrödingerschen Gleichung.

Von **L. Mandelstam** und **M. Leontowitsch** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1927.)

Es wird die physikalische Bedeutung der Frage nach dem Verlauf von $V(x)$ im „Unendlichen" besprochen. Sodann wird an einem Beispiel gezeigt, daß ein und dieselbe Schrödingersche Gleichung unter Umständen mehr als ein physikalisches Problem umfaßt. Es wird schließlich untersucht, inwieweit in diesem Falle aus dem Verhalten der Eigenfunktionen auf die Quantelungsverhältnisse geschlossen werden kann.

In den folgenden Zeilen möchten wir einige Überlegungen bezüglich der Schrödingerschen Gleichung mitteilen. Obwohl es sich um Fragen allgemeineren Charakters handelt, wollen wir uns in dem vorliegenden Aufsatz auf die Betrachtung eines möglichst einfachen Falles beschränken.

Es handelt sich um ein System mit einem Freiheitsgrad, für welches die Schrödingersche Gleichung in den üblichen Bezeichnungen

$$\psi'' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(x)]\psi = 0 \tag{1}$$

lautet. $V(x)$ ist die potentielle Energie. Die Eigenwerte sind durch die Forderung des „Endlichbleibens" von $\psi(x)$ überall (im reellen), also auch für $x = \pm\infty$ bestimmt. Nun ist einerseits das Verhalten der Lösungen von (1) ganz wesentlich durch das asymptotische Verhalten von $V(x)$ im Unendlichen bedingt. Nehmen wir z. B. den Fall eines eindimensionalen harmonischen Oszillators $V(x) = \alpha x^2$, so hat die Gleichung ein Punktspektrum. Setzen wir dagegen etwa:

$$V(x) = \alpha x^2 e^{-kx^2},$$

wobei k positiv, sonst aber beliebig klein ist, so hat die Gleichung (1) für ein beliebiges positives E überall endlich bleibende Lösungen. Der Unterschied beider $V(x)$ wird, bei kleinen k, erst für sehr große x merklich.

Andererseits würde man aus physikalischen Gründen wohl erwarten, daß, solange es sich um nicht zu hohe Energieniveaus handelt, das Verhalten von $V(x)$ im „Unendlichen" nur einen geringen Einfluß auf den Vorgang ausüben sollte. Denn es kann zunächst eigentlich kein richtiger Grund angegeben werden, weshalb man gerade von der ersten Form von $V(x)$ ausgehen soll.

Es schien uns nicht uninteressant zu sein, diese Frage an Hand eines einfachen Beispiels näher zu verfolgen. Wir betrachten einen „endlichen" Oszillator. Es sei nämlich:

$$V(x) = \alpha x^2 \quad \text{für} \quad |x| < c,$$
$$V(x) = \text{konst} = V_\infty \quad \text{für} \quad |x| > c.$$

Es ist unwesentlich, daß $V(x)$ an den Stellen $x = \pm c$ unstetig wird. Der hier angenommene Verlauf von $V(x)$ erleichtert aber wesentlich die Übersicht über die ganze Frage.

In passend gewählten Einheiten lauten jetzt die Schrödingerschen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \psi'' + (\lambda - \tfrac{1}{4}x^2)\,\psi &= 0, & |x| &< c, \\ \psi'' + (\lambda - V_\infty)\,\psi &= 0, & |x| &> c. \end{aligned} \tag{2}$$

λ ist für $E/h\nu_0$ gesetzt; ν_0 ist die klassische Frequenz des Oszillators; in den von uns gewählten Einheiten ist also $\frac{1}{4}x^2$ und V_∞ die in $h\nu_0$ gemessene potentielle Energie. Die Lösungen der beiden Gleichungen (2) müssen so einander angepaßt werden, daß sowohl ψ wie ψ' an den Stellen $x = \pm c$ stetig bleiben. Außerdem muß selbstverständlich ψ überall endlich sein.

Es sei

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2 \tag{3}$$

das vollständige Integral der ersten der Gleichung (2) für das Intervall $(-c, +c)$. Wir betrachten nun zwei Fälle.

I. Fall:

$$\lambda < V_\infty \quad \text{und} \quad V_\infty > 0.$$

In der allgemeinen Lösung der zweiten Gleichung (2):

$$\left.\begin{aligned} \psi &= Ae^{-\beta x} + Be^{\beta x}, & x &> c, \\ \text{bzw.}\quad \psi &= A'e^{-\beta x} + B'e^{\beta x}, & x &< -c, \end{aligned}\right\} \quad \beta = \sqrt{V_\infty - \lambda} \tag{4}$$

muß, um der Forderung des „Endlichbleibens" zu genügen, $B = A' = 0$ gesetzt werden. Die übrigbleibenden Konstanten sind so zu wählen, daß $a\psi_1 + b\psi_2$ und deren erste Ableitung an den Stellen $x = \pm c$ stetig in die Lösung (4) bzw. die entsprechenden Ableitungen übergehen.

Das gibt vier homogene Bedingungsgleichungen für die vier Konstanten a, b, A und B'. Eine nicht triviale Lösung erhält man also im Falle $\lambda < V_\infty$ nur dann, wenn die entsprechende Determinante, die wir mit $F(\lambda)$ bezeichnen wollen, verschwindet. Dabei ist

$$\begin{aligned} F(\lambda) \equiv\ & \beta^2[\psi_2(c)\psi_1(-c) - \psi_2(-c)\psi_1(c)] \\ & + \beta[\psi_2'(-c)\psi_1(c) - \psi_2(-c)\psi_1'(c) + \psi_2'(c)\psi_1(-c) - \psi_2(c)\psi_1'(-c)] \\ & + [\psi_1'(c)\psi_2'(-c) - \psi_1'(-c)\psi_2'(c)] = 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Es sind ψ_1, ψ_2 und ψ_1', ψ_2' bekanntlich* ganze Funktionen von $\lambda = V_\infty - \beta^2$. Daraus folgt, daß $F(\lambda)$ eine ganze Funktion von β ist. $F(\lambda)$ hat somit lauter isolierte Nullpunkte. Im Intervall $0 < \lambda < V_\infty$ gibt es nur endlich viele Wurzeln der Gleichung $F(\lambda) = 0$.

Es läßt sich übrigens leicht zeigen, daß es keine negativen Eigenwerte geben kann (falls $V_\infty < 0$ ist, gibt es keine Eigenwerte, die kleiner als V_∞ sind).

Ist c eine sehr große Zahl, so läßt sich außerdem nachweisen, daß die ersten Eigenwerte unseres Problems mit den entsprechenden Eigenwerten für den unendlichen Oszillator nahezu übereinstimmen. Das alles war ja auch zu erwarten.

Ganz anders liegt die Sache im Falle II:

$$\lambda > V_\infty.$$

Das Lösungssystem (4) ist hier durch das folgende zu ersetzen:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= A e^{i\alpha x} + B e^{-i\alpha x}, \qquad x > c, \\ \psi &= A' e^{i\alpha x} + B' e^{-i\alpha x}, \qquad x < -c \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

mit $\alpha = \sqrt{\lambda - V_\infty}$.

Die Forderung des „Endlichbleibens" im Unendlichen ist bei beliebigen Werten der Konstanten erfüllt. Wir haben somit, hier im Gegensatz zum Fall I, um den vier Stetigkeitsbedingungen in $x = \pm c$ zu genügen, sechs Konstanten a, b, A, B, A', B' zur Verfügung.

Jedem Werte von λ, falls nur $\lambda > V_\infty$ ist, entspricht eine brauchbare Lösung. Vom Werte V_∞ ab ist also das Spektrum ein kontinuierliches. Ist insbesondere $V_\infty = 0$, so hat das Problem überhaupt kein Punktspektrum; das kontinuierliche Spektrum erstreckt sich über alle positiven Werte von λ.

Es sieht jetzt so aus, als ob der „endliche" Oszillator überhaupt (also auch in den niedrigen Energiestufen) nicht gequantelt wird. Und zwar gilt das für ein beliebig großes (endliches) c, d. h. für ein Modell, dessen „Kraftfeld" erst in sehr großen Entfernungen von der Ruhelage sich von dem „Kraftfeld" des „unendlichen" Oszillators unterscheidet.

Der eben geschilderte Sachverhalt wird aber klar, wenn man folgendes bedenkt. (Wir beschränken uns auf den Fall $V_\infty = 0$.) Gesetzt, man würde von einer anderen physikalischen Aufgabe ausgehen: Man denke sich nämlich ein Teilchen, das sich sehr weit vom Koordinatenanfang links oder rechts befindet. Stellt man die Schrödingersche

* Vgl. z. B. J. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen, 2. Aufl., 1927, § 46.

Gleichung für die freie Bewegung dieses Teilchens auf, so bekommt man wieder die Gleichungen (2). Da aber die Bewegung eines freien Teilchens keiner Qnantelung unterliegt, so muß jeder positive Wert von λ zulässig sein. Die Gleichungen (2) umfassen eben gleichzeitig zwei Probleme: den Oszillator und die Bewegung eines freien Teilchens, und es wird selbstverständlich das Punktspektrum des ersten durch das kontinuierliche Spektrum des zweiten überdeckt.

Dieses Verhalten steht in keinem Zusammenhang mit der besonderen Art der Schematisierung (Teilung des gesamten Intervalls in drei Teile usw.), wohl aber mit dem nicht monotonen Verlauf von $V(x)$*.

Wir bekommen also das Resultat, daß die Untersuchung der Eigenwerte der Schrödingerschen Gleichung nicht immer ausreicht, um einen genügenden Aufschluß über die Quantelungsverhältnisse des Problems, für welches die Gleichung angesetzt worden ist, zu geben.

Die Quantelung des „endlichen" Oszillators (wenn aber auch gewissermaßen keine scharfe) kommt zum Vorschein, sobald man sich der Betrachtung der Eigenfunktionen zuwendet.

Wir wollen uns hier auf den Fall $c \gg 1$ beschränken**. Die asymptotische Darstellung der beiden Integrale der ersten Gleichung (2) ist bekannt. Wählen wir nämlich für ψ_1 die Funktion $D_{\lambda-\frac{1}{2}}(x)$, welche Whittaker und Watson*** als Webersche Funktion bezeichnen, und für ψ_2 die Funktion $D_{-\lambda-\frac{1}{2}}(ix)$, so gilt asymptotisch für große x:

$$\psi_1(x) = D_{\lambda-\frac{1}{2}}(x) \sim e^{-\frac{x^2}{4}} x^{\lambda-\frac{1}{2}}, \qquad x > 0,$$

$$\psi_1(x) = D_{\lambda-\frac{1}{2}}(x) \sim e^{-\frac{x^2}{4}} x^{\lambda-\frac{1}{2}} - \frac{\sqrt{2\pi}\, e^{n\pi i}}{\Gamma(-\lambda+\frac{1}{2})} e^{\frac{x^2}{4}} x^{-\lambda-\frac{1}{2}}, \quad x < 0^{****},$$

$$\psi_2(x) = D_{-\lambda-\frac{1}{2}}(ix) \sim e^{\frac{x^2}{4}} x^{-\lambda-\frac{1}{2}}, \qquad x \leqslant 0.$$

---

* Wir denken auf diese Frage später zurückzukommen.

** Wie groß c sein muß, damit die weiter unten angeführten asymptotischen Darstellungen mit genügender Annäherung gelten, hängt von dem Werte von λ ab.

*** E. T. Whittaker und G. N. Watson, A course of moderne Analysis, § 16,5 u. ff. (3. Aufl.).

**** Ist $\lambda \neq \frac{2N+1}{2}$ (N ist eine positive ganze Zahl), so ist auch $\frac{1}{\Gamma(-\lambda+\frac{1}{2})} \neq 0$, und das erste Glied $e^{-\frac{x^2}{4}} x^{\lambda-\frac{1}{2}}$ muß gestrichen werden.

Aus diesem Verhalten von ψ_1 und ψ_2 und aus den Gleichungen für die Konstanten a, b, A, B, A', B', die sich aus den Stetigkeitsbedingungen in $x = \pm c$ ergeben, entnimmt man bezüglich des Verlaufs der aus drei Teilen zusammengesetzten Eingenfunktionen folgendes. Ist λ von

$$\frac{1}{2}, \quad \frac{3}{2}, \quad \cdots \quad \frac{2N+1}{2}$$

verschieden, so ist

$$\frac{1}{\Gamma(-\lambda + \frac{1}{2})} \neq 0,$$

und es wachsen sämtliche Lösungen der ersten Gleichung (2) sehr schnell mit wachsendem $|x|$, und zwar je nach der Wahl von a und b entweder in der positiven (ψ_1 ist für $+x$ und $-x$ unsymmetrisch) oder in der negativen Richtung, oder in beiden. In den Punkten $x = \pm c$

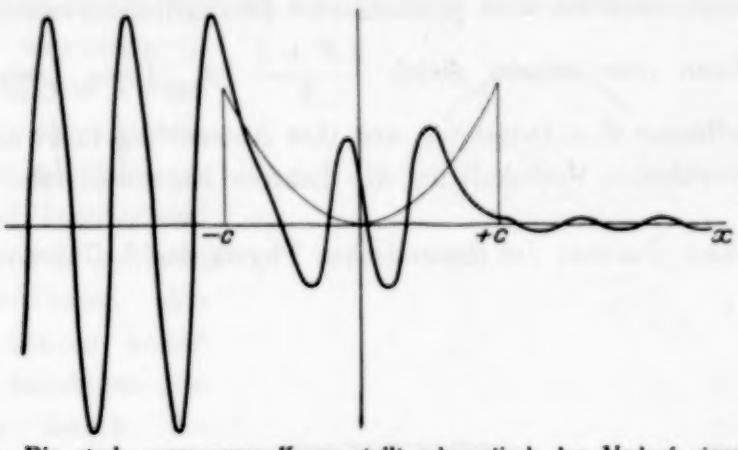


Fig. 1. Die stark ausgezogene Kurve stellt schematisch den Verlauf einer der Eigenfunktionen für $\lambda = 4$ dar. Die schwach ausgezogene gibt den Verlauf von $V(x)$ wieder.

schließen sich an diese Lösung, die im Innern des Intervalls $(-c, +c)$ gilt, Sinuswellen an, die sich ungedämpft ins Unendliche erstrecken. Die Amplitude des rechten oder des linken Wellenzuges (oder beider) ist wegen der Stetigkeitsbedingung im Vergleich zu den maximalen Werten der Eigenfunktion für kleine x sehr groß. Dieser Verlauf der Eigenfunktionen, welcher ganz schematisch in Fig. 1 dargestellt ist, entspricht offenbar der gleichförmigen Bewegung des freien Teilchens und der Reflexion an dem Kraftfeld des Oszillators.

Ist dagegen λ halbzahlig, so ist $\frac{1}{\Gamma(-\lambda + \frac{1}{2})} = 0$, und es existieren in diesem Falle Eigenfunktionen, die nur in einem beschränkten Gebiet

um den Nullpunkt herum praktisch von Null verschieden sind (vgl. Fig. 2). Es schließt sich zwar auch hier links und rechts ein ins Unendliche gehender ungedämpfter Wellenzug an, doch ist seine Amplitude wegen des Faktors $e^{-\frac{x^2}{4}}$ in der Lösung im Innern von $(-c, +c)$ sehr klein, insofern nur c genügend groß gewählt wird.

Fig. 2. Die stark ausgezogene Kurve stellt den Verlauf einer der Eigenfunktionen für $\lambda = 4{,}5$ dar.

Lösungen von der eben geschilderten Beschaffenheit existieren nur, falls λ gleich oder nahezu gleich $\frac{2N+1}{2}$ ist. Diese Lösungen entsprechen offenbar dem Oszillator, und ihre Aufsuchung führt also wieder mit dem erwähnten Vorbehalt auf die diskrete Eigenwertreihe.

Moskau, Institut der theoretischen Physik der 1. Universität.

Neues Spektrometer bzw. Monochromator mit Linsen oder Spiegeln, zum Gebrauch mit einem Prisma und mit zwei Prismen aus Glas, Quarz, Steinsalz usw.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1927.)

Die Beschreibung behandelt ein neues „festarmiges" Spektrometer, welches gestattet, je nach Bedarf mit einem Prisma oder zur Verdoppelung der Dispersion mit zwei Prismen aus Glas (sichtbares Gebiet), Quarz (bis etwa 4 μ), Steinsalz (bis etwa 16 μ) zu arbeiten. Jede in den Austrittspalt oder in das Okular gebrachte Wellenlänge steht sowohl beim Gebrauch mit einem Prisma als auch mit beiden Prismen absolut im Minimum der Ablenkung.

In dieser Zeitschrift* habe ich früher ein Ultrarot-Spektrometer beschrieben, das ebenfalls mit einem oder mit zwei Prismen zu gebrauchen ist. Das neue, in den Fig. 1 bis 4 dargestellte Instrument unterscheidet sich nun sehr wesentlich in seinem gesamten Aufbau von dem vorgenannten; es ist auch merklich einfacher und leichter und bequemer zu justieren und zu handhaben. Als Prismen können solche aus jedem beliebigen, dem jeweiligen Zweck des Instruments entsprechenden Material, wie Glas (sichtbares Gebiet), Quarz und Steinsalz usw. (Ultraviolett und Ultrarot) benutzt werden. Die nachfolgende Beschreibung nimmt in erster Linie Rücksicht auf die Verwendung des Spektrometers als „Spiegelinstrument".

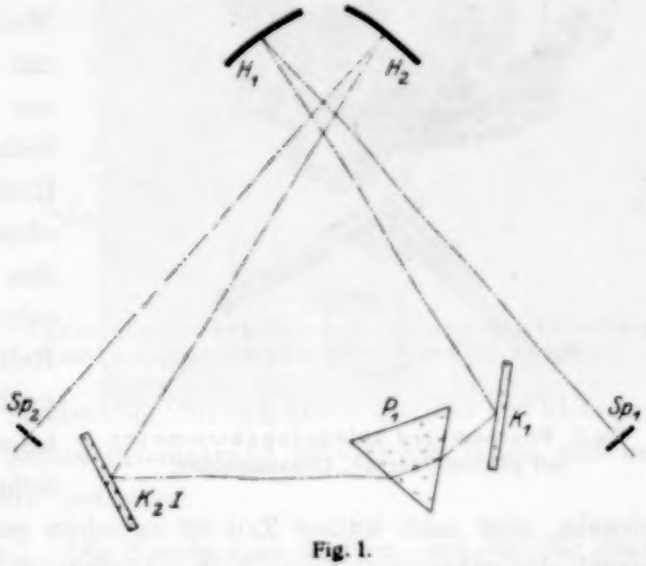


Fig. 1.
Festarmiges Spektrometer, schematische Darstellung, zum Gebrauch mit einem Prisma und Konkavspiegeln.

Anordnung beim Gebrauch mit einem Prisma (Fig. 1 und 2): Sp_1 ist der Spalt 1 (Eintrittsspalt), H_1 ist der zugehörige Konkavspiegel, der die Strahlen parallel auf den planen Reflexionsspiegel K_1 zur Er-

* ZS. f. Phys. **36**, 60, 1926.

haltung der konstanten Ablenkung sendet; von K_1 gelangen die Strahlen in das Prisma P_1, das sich für alle Strahlen im Minimum der Ablenkung befindet. Nach der Brechung in P_1 gelangen die Strahlen auf den Reflexionsspiegel $K_2 I$, der sie in den Konkavspiegel H_2 reflektiert und von H_2 in den Spalt Sp_2.

Anordnung beim Gebrauch mit zwei Prismen (Fig. 2 und 3): Die Anordnung ist bis zum Prisma P_1 genau wie bei der Anordnung mit einem Prisma. Hinter dem Prisma P_1 folgt nun das Prisma P_2 und der zugehörige plane Reflexionsspiegel K_2. Der Planspiegel K_2 ist von seinem vorhergehenden Ort $K_2 I$ entfernt und hinter dem Prisma P_2 auf dem Drehtisch II befestigt.

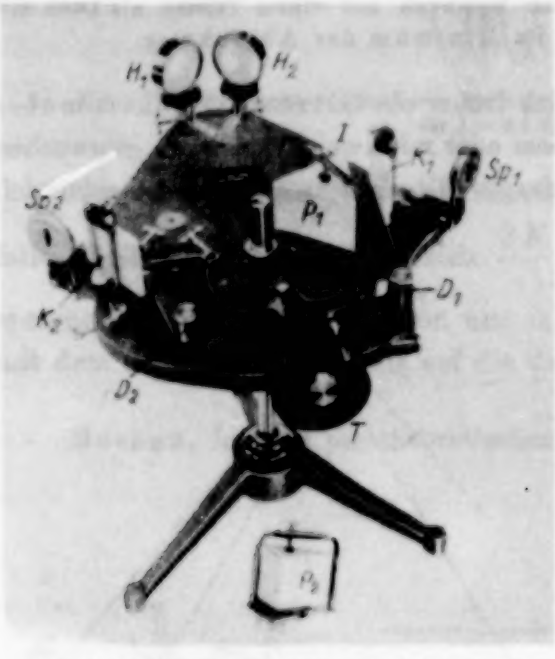


Fig. 2. Festarmiges Spiegelspektrometer mit einem Prisma, Gesamtansicht.

Konkav- und Planspiegel H_1, H_2, K_1 und K_2. Als Spiegel kommen solche von Metall oder solche von Glas mit Platinverspiegelung zur Anwendung, denn die bisher gebräuchlichen Oberflächensilberspiegel haben ohne den merklich absorbierenden Schutzüberzug nur eine sehr geringe Lebensdauer. Ihr Reflexionsvermögen ist ja nach ihrer Versilberung im kurzwelligen Ultrarot etwas höher als bei den Platinspiegeln, aber nach kurzer Zeit ist es schon geringer als das der Platinspiegel, die unbegrenzt lange halten, während die Silberspiegel sehr oft erneuert werden müssen.

Zur bequemen Justierung der Spiegel und zur Erzielung eines gut axialen Strahlenverlaufs sind die Fassungen so eingerichtet, daß alle vier Spiegel gedreht und geklemmt und ferner auch geneigt werden können. Die Spiegel sind — wenn sie einmal aus ihrer Klemmhülse herausgenommen werden — nach ihrem Einsetzen genau wie ursprünglich orientiert.

Drehung des Dispersionssystems K_1, P_1, P_2 und K_2. Die Drehung des gesamten Dispersionssystems (oder auch des halben) erfolgt

durch eine „Schraube ohne Ende", welche in die „Schnecken" von zwei mit kräftigem Federdruck gegen die Schraube gelagerten Kreisbogen, die mit den Prismentischen I und II verbunden sind, eingreift. Eine Umdrehung der Schraube bzw. der Trommel T entspricht genau 1°. Die Trommel T ist als Spiralnuttrommel ausgebildet und jede Spirale in 120 Teile geteilt, so daß man an der Trommel direkt 30″ ablesen und 10″ gut schätzen kann. Die Trommel T besitzt eine der Dispersionen der benutzten Prismen ensprechende Anzahl von „Nuten". Diese Art der Ablesung ist eine unendlich bequemere und viel raschere und zuverlässigere als bei Nonien. Statt der in Grade und 30″-Sekunden eingeteilten Trommel T kann T auch mit Wellenlängenteilung (für Quarz und Steinsalz) versehen werden. Bei Quarz geht die Einteilung von 0,2 μ bis 4,2 μ und bei Steinsalz von 0,3 μ bis 16 μ.

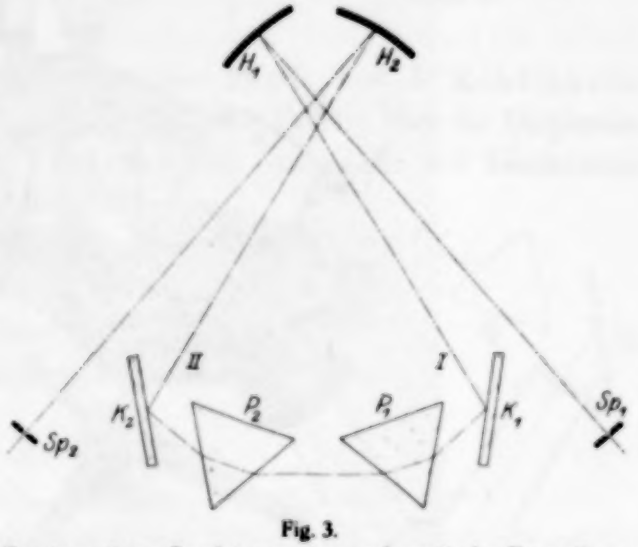


Fig. 3.
Festarmiges Spektrometer, schematische Darstellung, zum Gebrauch mit zwei Prismen und Konkavspiegeln.

Die Drehpunkte für das Dispersionssystem liegen bei D_1 und D_2.

Die beiden Prismatische sind zur leichten Justierung der Prismen in die Drehtische I und II einsteckbar, für sich allein drehbar und klemmbar. Außerdem ist jeder der beiden Prismatische in üblicher Weise mit zwei Schrauben und Gegenfedern justierbar.

Spalte Sp_1 und Sp_2. Die Spalte sind drehbar nnd für die genaue Fokussierung verschiebbar und klemmbar. Die Spalte können symmetrisch nach Breite und Höhe eingestellt werden. Spaltweite und Spalthöhe sind an zwei Skalen auf $^1/_{10}$ mm ablesbar. Die maximale Spaltweite beträgt 2 mm, die maximale Spalthöhe 2 cm.

Damit der durch die Schiefstellung der Konkavspiegel bedingte Astigmatismus so gering wie nur möglich ist, wurde das Instrument so eingerichtet, daß der Winkel zwischen „Spalt-Konkavspiegel und Planspiegel" so gering wie technisch möglich ist; dieser Winkel beträgt nur noch 9°.

Justierung des Instruments: a) Beim Gebrauch mit einem Prisma (Fig. 1 und 2). Man stellt — wenn das Instrument eine Wellenlängentrommel besitzt — diese auf 589 mμ ein, beleuchtet mit Na-Licht den Spalt Sp_1 und betrachtet in Sp_2 (dem Austrittsspalt) mit einer Lupe die Na-Linie unter Drehen des Prismas P_1 und des Konkavspiegels H_1, bis die Na-Linie gleichzeitig scharf und ohne Parallaxe mit dem Spalt Sp_2 gesehen und die „Umkehrung" der Na-Linie im Spalt Sp_2 stattfindet (Minimum der Ablenkung). Hat das Instrument keine Wellenlängentrommel, dann stellt man auf einen

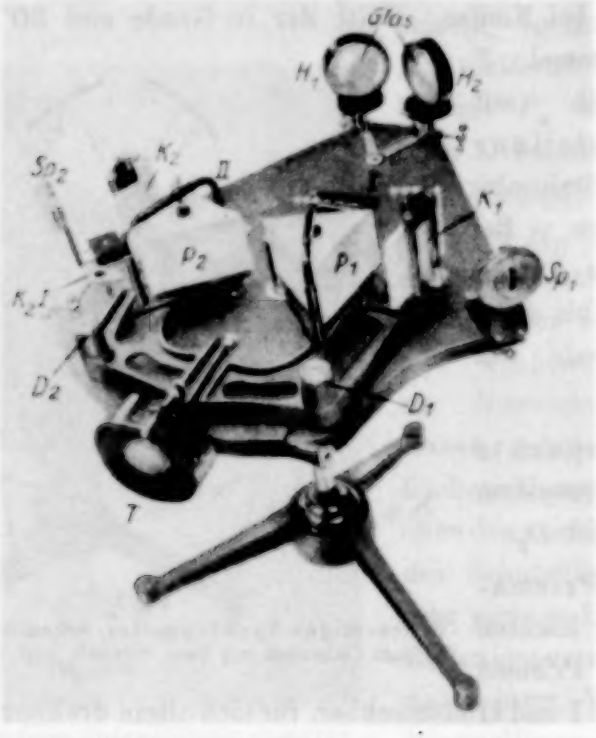


Fig. 4. Festarmiges Spiegelspektrometer mit zwei Prismen, Gesamtansicht.

der ersten Trommelstriche ein. Die Drehung des Prismas ohne die Schraubbewegung bei T kann auf einem besonderen klemmbaren Drehzapfen erfolgen. Zeigt es sich, daß Sp_2 und die Na-Linie nicht gleichzeitig scharf erscheinen, dann ist der Spalt Sp_2 entsprechend nach außen oder innen zu verschieben. Um zu erreichen, daß die Na-Linie auch der Höhe nach gut durch die Mitte des Spaltes Sp_2 geht, ist an den Prismen oder einem der Spiegel — am besten bei H_2 — die erforderliche Korrektion an der Neigvorrichtung des Spiegels vorzunehmen.

b) Beim Gebrauch mit zwei Prismen (Fig. 2 und 3). Sp_1, H_1, K_1 und P_1 bleiben genau in der gleichen Stellung wie zuvor. Das zweite Prisma P_2 und der zugehörige Planspiegel K_2 werden auf den Drehtisch II

aufgesetzt. Die Na-Linie muß auch jetzt eventuell unter Drehen des Prismas P_2 und Neigen des Planspiegels K_2 scharf und im Minimum der Ablenkung in der Spaltmitte erscheinen.

Dispersion der Prismen von 60° (für ein Prisma), wenn die Na-Linie im Minimum der Ablenkung steht:

	Bei Quarz	Bei Steinsalz
a) von C (656 mμ) bis H_1 (396,8 mμ)	etwa $1^1/_2{}^0$	$2^0\,38'$
b) „ H_1 bis 4 μ	etwa 10^0	—
c) „ H_1 „ 15 μ	—	etwa 6^0

In dem „Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch, 15. Auflage 1927“ ist auf S. 806 und 807 eine Tabelle über die Dispersion von Prismen aus Quarz, Flußspat und Steinsalz mit brechendem Winkel $\varphi = 60^0$ in der Minimalstellung gegeben. Diese Tabelle kann ohne weiteres beim Gebrauch dieses Instruments, wenn zuvor die Na-Linie ins Minimum der Ablenkung eingestellt ist, benutzt werden.

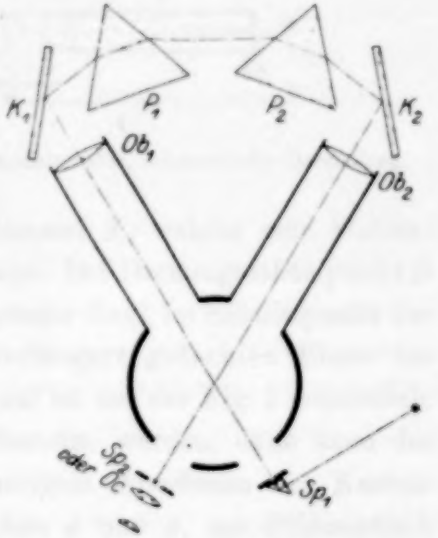


Fig. 5. Festarmiges Spektrometer, schematische Darstellung, zum Gebrauch mit Glasprismen und Objektiven an Stelle der Konkavspiegel.

Behandlung der Steinsalzprismen: Polierte Steinsalzflächen müssen gut vor Feuchtigkeit geschützt werden. Beim Nichtgebrauch werden sie am besten in einem luftdicht verschlossenen Gefäß oder im Exsikkator aufbewahrt. Sind die Flächen „angelaufen“ oder „beschlagen“, dann genügt es in den meisten Fällen, sie mit einem mit Alkohol befeuchteten Lederläppchen, auf das ein wenig Polierrot oder Zinnasche aufgetragen ist, vorsichtig abzureiben. Haben indes die Flächen durch Einwirkung der Feuchtigkeit mehr gelitten, dann muß man sie nach vorherigem Abschleifen mit feinstem geschlämmten Schmirgel auf einer ebenen Fläche, die mit Seide bespannt ist, polieren. Als Poliermittel dient Polierrot oder Zinnasche. Das Schleifen und Polieren darf nur mit Alkohol erfolgen; beim Polieren empfiehlt es sich, Lederhandschuhe anzuziehen.

Einrichtung des Instruments für Arbeiten im sichtbaren Gebiet (Fig. 5). Beim Gebrauch des Instruments mit Glasprismen können die Konkavspiegel auch leicht durch Objektive Ob_1 und Ob_2 ersetzt werden, welche unmittelbar hinter den planen Reflexspiegeln K_1, K_2 bzw. K_3 I befestigt werden. In die Klemmen der Konkavspiegel H_1 und H_2 werden eingesetzt: an Stelle von H_1 ein Halter mit dem Spalt Sp_1, in die Klemme von H_2 ein Halter für das Okular Oc bzw. den Spalt Sp_2. Man kann also bei Verwendung von Glasoptik das Instrument gleich gut für subjektive Beobachtungen wie auch als Monochromator mit einfacher und doppelter Dispersion oder Zerlegung benutzen.

Die Justierung bei Benutzung von Glasoptik ist genau die gleiche wie im vorhergehenden erläutert.

Über den ganzen Apparat stülpt sich eine Schutzkappe zur Abhaltung störenden Lichtes.

Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator mit zwei Prismen und konstanter Ablenkung.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1927.)

Die Beschreibung behandelt einen Spektralapparat und Monochromator, bei dem je nach Belieben ein oder zwei Prismen aus Glas, Quarz usw. angewendet werden können. Die Prismen sind zur Erhaltung der konstanten Ablenkung mit Wadsworthspiegeln kombiniert, so daß jeder in das Okularfadenkreuz oder den Austrittsspalt gebrachte Strahl im Minimum der Ablenkung steht.

Beschreibung. In einem durch einen abnehmbaren Deckel verschlossenen Metallgehäuse G sind drehbar die beiden 60°-Prismen P_1 und P_2 mit den Wadsworthspiegeln W_1 und W_2 so angeordnet, daß sie

Fig. 1. Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator, schematische Darstellung.

durch die Schraube s mit der Spiralnuttrommel T, welche eine Wellenlängeneinteilung trägt, gedreht werden können. Der Drehungsmittelpunkt D beider Prismen bzw. beider Dispersionssysteme liegt im Schnittpunkt der Halbierungslinie der Prismen und der verlängert gedachten Ebene der Spiegel W_1 und W_2. — Der Strahlenverlauf ist aus der Fig. 1 ersichtlich.

Soll nur ein Prisma, und zwar P_1 benutzt werden, dann kann das Prisma P_2 mit Reflektor W_2 nach vorherigem Abnehmen des Kastendeckels und nach Lösen der zwei Schrauben d und d_1 am Prismentisch abgehoben werden. Der aus dem Spiegel W_1 austretende Strahl verläuft dann in der Richtung $a\,b$, während bei Benutzung von zwei Prismen P_1 und P_2 die Strahlen in der Richtung $c\,d$ austreten. — Die austretenden Strahlen sind also beim Gebrauch eines Prismas um einen geringen Betrag der Höhe nach gegen die eintretenden Strahlen parallel zueinander verschoben. Bei beiden Prismen ist der Apparat also absolut „geradlinig", während bei Anwendung von einem Prisma der austretende Strahl parallel etwas verschoben ist.

Beim Gebrauch von einem Prisma (P_1) sitzt das Fernrohr F in der Stellung I und beim Gebrauch beider Prismen in der Stellung II. Die

Befestigung des Fernrohres F erfolgt in beiden Stellungen an der Kastenwand durch „Bajonett-Verschluß“. — Die jeweilig freie Öffnung wird durch einen Deckel verschlossen.

Der Kollimator K verbleibt ständig in einer fest fixierten Lage.

Kollimator und Fernrohr besitzen Objektive von 30 mm freier Öffnung bei einem beliebigen Öffnungsverhältnis bzw. bei beliebiger Objektivbrennweite, je nach der erwünschten Lichtstärke und der Ausdehnung des Spektrums. Bei einer Lichtstärke von 1 : 5 hätten wir zwischen C und F in der Ebene des Austrittsspaltes oder in der Ebene des Okulars eine Länge des Spektrums von etwa 10 mm, bei einer Lichtstärke von 1 : 7 von 13,25 mm und bei einer Lichtstärke von 1 : 10 von etwa 20 mm, immer eine Objektivöffnung von 30 mm vorausgesetzt.

Die Spalte sind symmetrisch und haben eine Schraube mit geteilter Trommel zur Ablesung der Spaltweite.

Das Fernrohr F hat an seiner Hülse bei f, in welche das Okular oder der Austrittsspalt Sp_2 eingesteckt wird, eine „Schneckengang-Bewegung“ zur feinen Einstellung auf die Spektrallinien, denn geringe Fokussierungen sind jenseits der C- und F-Linie erforderlich.

Bei Anwendung von Prismen aus schwerem Flint beträgt die Dispersion zwischen C und F für ein Prisma $= 3^0\,25'$, für beide Prismen das Doppelte, also $6^0\,50'$. Bei Quarz beträgt sie für ein Prisma von 60^0 von $0{,}2\,\mu$ bis $0{,}5\,\mu = 9^0\,45'$ etwa.

Sollen statt Glasprismen, die bei diesem Apparat aus jedem beliebigen Glas sein können, Quarzprismen benutzt werden, dann müßten es solche der Cornuschen Art sein. Kollimator K und Fernrohr F müßten mit Quarzlinsen ausgerüstet sein, die zur Fokussierung für die verschiedenen Wellenlängen durch Zahn und Trieb verschiebbar eingerichtet sind. Auf der Triebwelle eines jeden Fernrohres befindet sich eine Teilung, welche den jeweiligen Fokalabstand in Wellenlängen angibt.

Als Reflektoren (Wadsworthspiegel) dienen im sichtbaren Gebiet Glasspiegel mit Oberflächenversilberung, die mit einer Schutzschicht überzogen sind, durch die ein praktisch nennenswerter Lichtverlust nicht eintritt. — Bei Quarzprismen werden Reflektoren angewendet, die im Ultraviolettgebiet das höchste Reflexionsvermögen haben, wie z. B. Magnesiumspiegel oder Reflexionsprismen aus Quarz.

Das Stativ ist so eingerichtet, daß der Apparat im Augenblick nach einer Drehung um 90^0 sowohl mit vertikalen als auch horizontalen Spalten gebraucht werden kann.

Spektrale Reinigung oder Vorzerlegung. In Fällen, in denen es bei der Verwendung von Glasoptik auf die Erreichung möglichst hoher spektraler Reinheit ankommt, kann auf den Eintrittsspalt Sp_1 eine Vorrichtung V aufgeklemmt werden, die als eine Art „Vorzerleger" dient, indem die erste spektrale Reinigung durch Vorschalten farbiger Gläser vor den Spalt Sp_1 erfolgt. In einen verschiebbaren und in fünf Stellungen einschnappbaren Schlitten sind vier für die Hauptgebiete abgestimmte

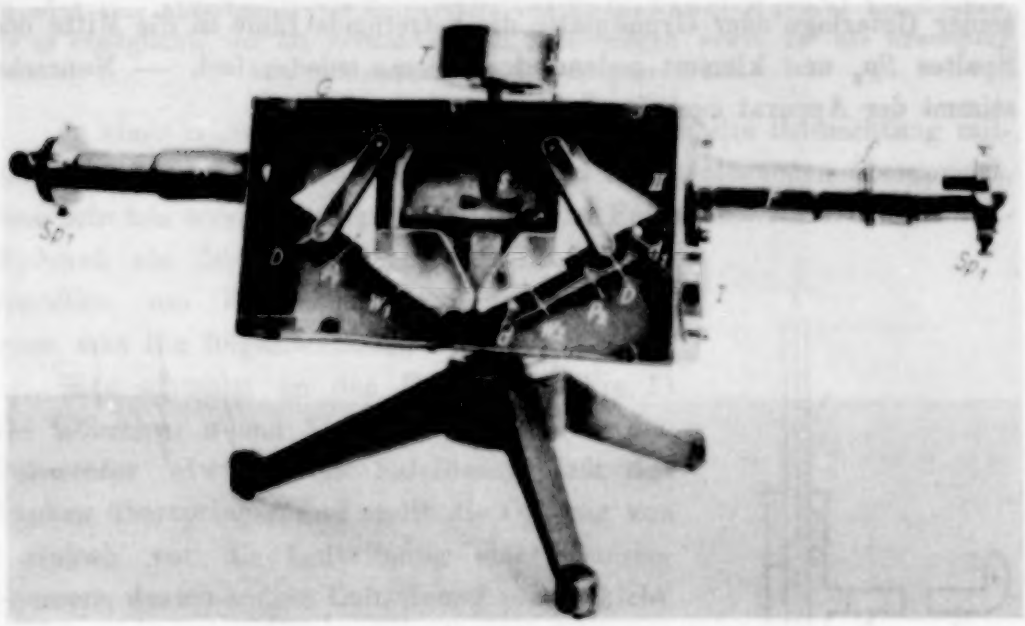


Fig. 2. Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator, Gesamtansicht.

farbige Gläser rot, gelb, grün und blau eingesetzt, und die fünfte Öffnung ist frei für die Beleuchtung des Spaltes Sp_1 mit weißem Licht.

Justierung. Diese erfolgt zunächst mit dem einen Prisma P_1, derart, daß das Austrittsrohr F in die Position I gebracht wird. Man stellt die Na-Linie (oder eine sonstige Linie von bekannter Wellenlänge) unter Benutzung einer Lupe in den Austrittsspalt Sp_2 und sieht nach, ob die betreffende Wellenlänge der benutzten Linie auf der Teiltrommel einsteht. Steht die Trommel nicht auf den Teilstrich ein, welcher der Wellenlänge der benutzten Linie entspricht, dann muß man unter Festhalten des Drehknopfes und eventuell Lösung einer Klemmschraube an der Teiltrommel die Teiltrommel T drehen, bis die betreffende Wellenlänge am Index einsteht. — Sodann stimmt die Teiltrommel auch für alle übrigen Wellenlängen.

Es folgt nun die Justierung des zweiten Prismas P_2, wobei das erste Prisma P_1 an seinem Ort verbleibt. — Die Trommel T ist auf die Wellenlänge der benutzten Spektrallinie eingestellt. — Das Fernrohr ist in die Position II gebracht. — Das Prisma P_2 wird mit seiner Grundplatte auf seinem Drehtisch befestigt und die das Prisma selbst festhaltende Brücke gelöst (zwei Schrauben), so daß man das Prisma für sich allein drehen kann. Während man mit einer Handlupe den Austrittsspalt Sp_2 beobachtet, bringt man durch Drehen des Prismas P_2 auf seiner Unterlage oder Grundplatte die betreffende Linie in die Mitte des Spaltes Sp_2 und klemmt sodann das Prisma wieder fest. — Nunmehr stimmt der Apparat auch für beide Prismen.

Der Fulgurator als Zerstäuber von Salzlösungen für Flammenspektren und über die Photographie seines Funkenspektrums.

Von **Wilhelm Hirschel** in Bussum.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1928.)

Es wird eine Abänderung des Fulgurators von Delachanel-Marmet beschrieben, die es ermöglicht, ihn als Zerstäuber von Salzlösungen sowie für die Erzeugung von lichtstarken Funken zu gebrauchen.

In einer früheren Veröffentlichung* habe ich die Beobachtung mitgeteilt, daß der elektrische Funke, wenn er auf Salzlösungen überspringt, diese sehr fein zerstäubt. Man kann darum den Fulgurator von Delachanel-Marmet als Zerstäuber von Salzlösungen gebrauchen, um Flammenspektren zu erzeugen, wenn man ihn folgendermaßen abändert.

Man schmelzt an den Fulgurator (Fig. 1) die Röhrchen *a* und *b* an. Man füllt in den Fulgurator etwa 0,5 cm^3 Salzlösung, läßt den Funken überspringen und stellt die Öffnung von *b* einfach vor die Luftöffnung eines Bunsenbrenners, dessen andere Luftöffnung man zuklebt. Der Bunsenbrenner saugt dann die mit Salzstaub geschwängerte Luft durch den Fulgurator an und seine Flamme wird gefärbt. Wenn man Wasserstoff verwenden will, leitet man diesen durch den Fulgurator selbst und verbindet vorher das Röhrchen *C* durch Kautschukschlauch mit *b*. Für die unten beschriebenen quantitativen Zerstäubungsversuche unter Verwendung von Leuchtgas gebrauchte ich noch das Röhrchen *d* aus Jenaer Glas, welches dann als Bunsenbrenner wirkt. Für die Erzeugung des Funkens verwendete ich ein kleines Induktorium von Pfeiffer in Wetzlar, das eine Funkenlänge von 10 mm gab. Die Stromstärke im primären Stromkreis war $1^1/_2$ Amp.

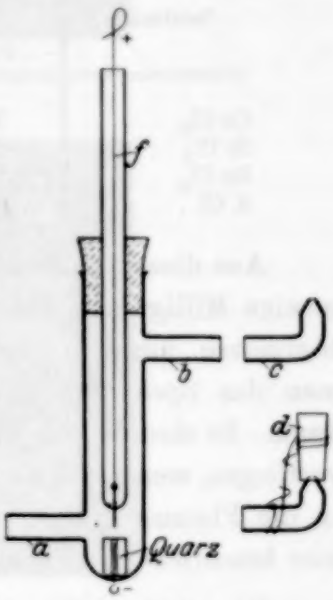


Fig. 1.

Ich machte einige quantitative Bestimmungen der Menge der zerstäubten Salzlösung, wobei nur so viel Leuchtgas durch den Apparat geleitet wurde, daß die Flammenhöhe über dem Röhrchen *d* bloß 22 mm

* Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **36**, 110, 1916.

betrug. Das Spektrum des gefärbten Flämmchens wurde gleichzeitig in einem Fuessschen Spektrographen photographiert. Für jeden Versuch wurde der Fulgurator mit 0,5 cm^3 einer Salzlösung von bekanntem Gehalt beschickt und nach dem Zerstäuben, das für die verschiedenen Salze 30 bis 90 Minuten dauerte, wurde die im Apparat zurückgebliebene Salzmenge quantitativ bestimmt. Aus der Differenz ergab sich die Gewichtsmenge des zerstäubten Salzes, das während des Versuches die Flamme erreichte. Diese Gewichtsmenge hängt von der Intensität des Funkens und von der Größe der Flamme ab, da um so mehr Salzstaub aus dem Apparat weggeführt wird, je mehr Gas man durch den Apparat leitet. Das Resultat dieser Versuche ergibt sich aus folgender Tabelle:

Tabelle 1.

Salzlösung	Gehalt Vol.-%	Dauer der Zerstäubung Min.	Zerstäubte Menge in g	berechnet cm
$CaCl_2$ . . .	31,5	55	0,0014 Ca	0,012
$SrCl_2$ . . .	28,95	30	0,0021 Sr	0,013
$BaCl_2$ . . .	17,90	90	0,0027 Ba	0,023
KCl	24,8	60	0,0065 K	0,05

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Zerstäubung so fein ist, daß wenige Milligramm des Salzes oder einige Hundertstel Kubikzentimeter hinreichen, um eine Flamme eine Stunde lang so intensiv zu färben, daß man das Spektrum während dieser Zeit messen oder photographieren kann. Es sind dies ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit, die in einem Moment verfliegen, wenn man sie nach alter Methode an der Öse eines Platindrahtes in die Flamme bringt. Die Photographien (Fig. 2 u. 3) wurden bei den hier beschriebenen Versuchen erhalten.

Über das Photographieren des Funkenspektrums des Fulgurators. Der Fulgurator hat den Vorteil, daß man das Funkenspektrum von geringen Flüssigkeitsmengen, 0,2 bis 0,5 cm^3, untersuchen kann, ohne die Substanz zu verlieren, da der Funke in geschlossener Eprouvette überspringt. Er wurde jedoch meist für visuelle Ausmessung der Funkenspektren benutzt. Will man sich die großen Vorteile der Photographie des Spektrums zunutze machen, so stößt man beim Fulgurator auf Schwierigkeiten. Der lichtschwache Funke erfordert zu große Expositionszeiten. Geht man daran, die Intensität des Funkens zu vergrößern, so verdampft die Flüssigkeit durch die Erwärmung des Funkens, ehe man lange genug exponiert hat, der Stöpsel wird herausgetrieben

und die Glasöse zerspringt. Außerdem gibt die Glasöse ein intensives Spektrum von den Bestandteilen des Glases.

Forscher, welche sich mit der Untersuchung von Funkenspektren von Salzlösungen befaßten, konstruierten darum andere Apparate für diese Zwecke. So de Grammont*, Hartley** oder Pollok und Leonard***.

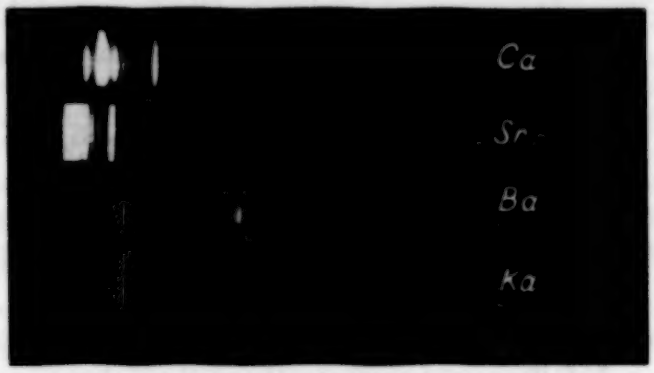


Fig. 2. Quantitativ.

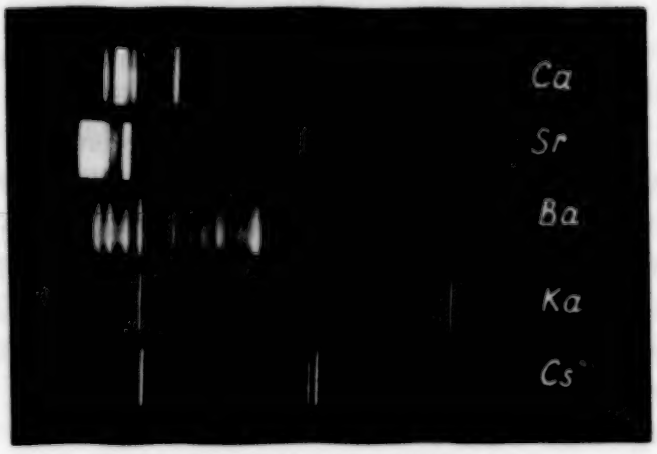


Fig. 3. Nicht quantitativ.

Die hier vorgeschlagenen Apparate lassen jedoch die erwähnten Vorteile des Fulgurators vermissen.

Ich fand, daß man den Fulgurator sehr wohl für die Erzeugung von lichtstarken Funken gebrauchen kann, wenn man die innere Elektrode kühlt. Fig. 4 zeigt eine solche Elektrode. Außerdem benutzt man Quarz an Stelle von Glas für die Öse, welche den unteren (negativen) Pol be-

---

* Boisbaudran, de Grammont, Analyse Spectrale, S. 234.
** Journ. Chem. Soc. **11**, 90.
*** Dublin Proc. 1907.

kleidet. Will man das Ultraviolett photographieren, so richtet man die Öffnung *a* (Fig. 1) gegen den Spektrographen.

Um einen intensiven Funken im Fulgurator zu erzielen, muß man über einen größeren Ruhmkorff und eine Akkumulatorenbatterie verfügen; da beides, vor allem in chemischen Laboratorien, nicht immer zur Verfügung steht, möge hier (Fig. 5) ein einfacher Unterbrecher nach dem Prinzip von Wehnelt-Simon-Caldwell angegeben werden, der es ermöglicht, mit Wechselstrom von 115 oder 220 Volt auch unter Benutzung eines kleinen Induktoriums lichtstarke Funken zu erhalten. An die Glasröhre *a* von etwa 8 mm lichtem Durchmesser ist mittels Kautschukschlauches ein zweites Röhrchen *b*, womöglich aus hartem Glas, angebracht. Das Röhrchen ist stumpf abgeschmolzen und hat unten eine feine Öffnung. Bei 220 Volt läßt eine Öffnung von 1,2 mm etwa 3 Amp., eine Öffnung von 0,84 mm 1,5 Amp. durch. Die an der Röhre *a* angeschmolzene Seitenröhre hat den Zweck, die hochsteigende Säure zurückfließen zu lassen.

Fig. 4

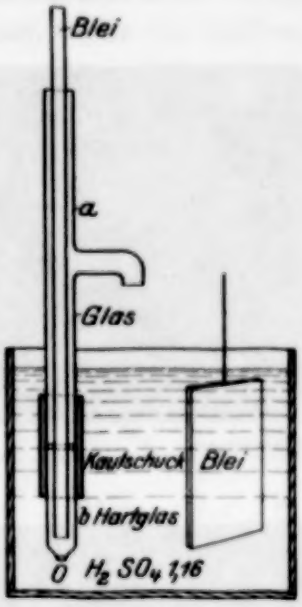


Fig. 5.

Herrn Professor Ornstein, der die Güte hatte, mir die Mittel des physikalischen Instituts in Utrecht zur Verfügung zu stellen, spreche ich hier meinen ergebenen Dank aus.

Zur Quantenelektrodynamik ladungsfreier Felder.

Von **P. Jordan** in Göttingen und **W. Pauli** jr. in Hamburg.

(Eingegangen am 7. Dezember 1927.)

In Weiterführung der Diracschen Theorie, bei der die elektrodynamischen Feldgrößen als nicht vertauschbare Zahlen (q-Zahlen) angesehen werden, werden hier, wenigstens im Spezialfall des Fehlens von geladenen Teilchen (reines Strahlungsfeld), Vertauschungsrelationen zwischen den Feldgrößen aufgestellt, die eine relativistisch invariante Form haben. Es wird gezeigt, daß diese Relationen auch ohne Benutzung der Fourierzerlegung des Feldes formuliert werden können. Ferner wird eine allgemeine mathematische Methode angegeben, die gestattet, Relationen zwischen q-Zahlen, die von Raum- und Zeitkoordinaten stetig abhängen (q-Funktionen), umzudeuten in Relationen zwischen geeignet gewählten Operatoren, die auf verallgemeinerte, vom ganzen Feldverlauf abhängige ψ-Funktionen (Funktionale) anzuwenden sind.

Bekanntlich ist es Dirac* zuerst gelungen, die quantenmechanischen Methoden auch auf die Behandlung des elektromagnetischen Feldes selbst zu übertragen, indem er die Amplituden der Partialwellen des Feldes als „q-Zahlen“ auffaßt und Vertauschungsrelationen für diese aufstellt. Daß auf diesem Wege wesentliche Fortschritte zu erzielen seien, mußte gewiß erscheinen, nachdem eine analoge Behandlung eines einfacheren Problems, der skalaren (eindimensionalen) Wellengleichung, schon früher ergeben hatte**, daß eine bekannte, von Einstein aufgefundene Schwierigkeit bezüglich der Energieschwankungen in einem Wellenfeld durch eine quantenmechanische Behandlung der Eigenschwingungen des Feldes gelöst werden konnte. In der Tat gelang es Dirac, eine konsequente Theorie der Emission, Absorption und Dispersion der Strahlung aufzustellen. Jordan*** hat ferner eine Übertragung der Diracschen Methoden der Quantelung von Wellenfeldern auf den Fall der Materiewellen selbst entsprechend der Fermistatistik angegeben, und die Resultate einer neueren Arbeit von Jordan und Klein**** lassen es überdies als sehr aussichtsreich erscheinen, das noch ungelöste Problem einer Quantentheorie der Wechselwirkung von Teilchen bei Mitberücksichtigung der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kraftwirkungen anzugreifen; eine solche Theorie müßte auch die elektrostatischen und die Strahlungswirkungen des elektromagnetischen Feldes nach einheitlichen Methoden behandeln.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

** M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

*** P. Jordan, ebenda **44**, 473, 1927. Zusatz bei der Korrektur: Vgl. auch P. Jordan und E. Wigner; im Erscheinen.

**** P. Jordan und O. Klein, ebenda **45**, 751, 1927.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll indessen noch nicht dieses allgemeine Wechselwirkungsproblem sein, sondern es wird hier vorläufig nur beabsichtigt, zunächst im Falle des reinen elektromagnetischen Strahlungsfeldes ohne geladene Teilchen einem Mangel der in den genannten Arbeiten erreichten Formulierungen der Theorie abzuhelfen, der von deren Verfassern auch stets betont wurde. In diesen Arbeiten wird nämlich die Zeitkoordinate vor den Raumkoordinaten stets in eigentümlicher Weise ausgezeichnet, die Resultate sind nicht relativistisch invariant. Dagegen sind die in der vorliegenden Arbeit zur Quantelung des elektromagnetischen Feldes verwendeten Methoden relativistisch invariant.

Zunächst wird in § 1 noch der Standpunkt angenommen, daß die elektromagnetischen Feldstärken nach Fourier in polarisierte, monochromatische Partialwellen zerlegt werden und deren Amplituden als „q-Zahlen“ gewisse Vertauschungsrelationen erfüllen. Es gelingt, diese Relationen so zu formulieren, daß kein Bezugssystem der speziellen Relativitätstheorie vor einem anderen durch diese ausgezeichnet ist, während die Schwankungseigenschaften der Strahlungsenergie nach den erwähnten früheren Ergebnissen zugleich richtig durch die Theorie wiedergegeben werden. Dieser Standpunkt kann jedoch durch einen allgemeineren ersetzt werden*, bei welchem eine Fourierzerlegung des Feldes nicht explizite gebraucht wird und die Feldstärken selbst als Kontinuum von q-Zahlen angesehen werden, die stetig von den Raum-Zeitkoordinaten abhängen. Es mögen solche Gesamtheiten von q-Zahlen kurz als „q-Funktionen“ bezeichnet werden. In den § 2 bis 4 des ersten Teils dieser Arbeit wird dieser allgemeinere Standpunkt, stets unter Wahrung der relativistischen Invarianz, durchgeführt. Es sei hier bemerkt, daß diese Überlegungen sich auch auf Materiewellen kräftefreier bewegter Teilchen vollständig übertragen lassen und zu einer relativistisch invarianten Quantelung dieser Wellen führen, falls man es mit gleichartigen Partikeln zu tun hat, die der Einstein-Bose-Statistik gehorchen. Da jedoch im anderen Falle von Partikeln mit Fermistatistik die Quantelung der Materiewellen noch nicht völlig geklärt ist**, sind wir hierauf in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Von einer noch ausstehenden allgemeinen relativistisch invarianten Quantentheorie der Wellenfelder, die einerseits auch solche elektromagnetischen Felder in Betracht zu ziehen haben wird, die dem Vorhandensein geladener Teilchen entsprechen, andererseits die Beein-

* Vgl. auch P. Jordan, ZS. f. Phys. **45**, 766, 1927.

** Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. jedoch die oben erwähnte Arbeit von Jordan und Wigner.

flussung der Materiewellen durch die elektromagnetischen Wellen wird in Rechnung stellen müssen, darf wohl erwartet werden, daß sie die hier aufgestellten Vertauschungsrelationen des freien elektromagnetischen Strahlungsfeldes sowie diejenigen der Materiewellen kräftefreier Teilchen als spezielle Grenzfälle in sich enthalten wird.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, in welcher Weise die q-Funktionen als Operatoren, die auf gewisse „Wahrscheinlichkeitsamplituden" ψ angewandt werden, interpretierbar sind. In der gewöhnlichen Quantenmechanik geht man ja bekanntlich von den Gleichungen

$$p\,q - q\,p = \frac{h}{2\pi i}$$

und dem Energiesatz

$$H(p, q) = E,$$

was zunächst Relationen zwischen q-Zahlen sind, zu einer Differentialgleichung für die Funktion $\psi_E(q)$ über, indem man p durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$, q durch den Operator Multiplikation mit q ersetzt und nun $H(p, q)$, als Operator geschrieben, auf ψ anwendet:

$$H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q},\, q\right)\psi_E(q) = E\,\psi_E(q).$$

Im Falle eines harmonischen Oszillators, wo

$$H(p, q) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m}{2}(2\pi\nu_0)^2 q^2$$

gesetzt werden kann, führt die zugehörige Differentialgleichung für ψ, wie Schrödinger gezeigt hat, auf die Eigenwerte

$$E_n = (n + {}^1/_2)\,h\nu_0 \qquad \text{mit} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

während die ψ-Funktionen durch die sogenannten Hermitischen Polynome gegeben werden; für $n = 0$ ist speziell $\psi_0(q) = C e^{-\frac{2\pi^2 m \nu_0}{h} q^2}$.

Dies hat nun eine Schwierigkeit zur Folge, wenn es sich, wie bei den Eigenschwingungen der Hohlraumstrahlung, um unendlich viele Oszillatoren (den unendlich vielen Freiheitsgraden der Strahlung entsprechend) handelt. Erstens würde die gesamte Energiedichte der Strahlung unendlich groß werden, weil zu dieser (im Grenzfalle eines sehr großen Hohlraumes) die Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ selbst für $n = 0$ den Beitrag

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{2}\,d\nu$$

liefern würde. Zweitens wird selbst dann, wenn nur eine endliche Zahl von Eigenschwingungen angeregt ist, das Produkt der unendlich vielen Eigenschwingungen im allgemeinen nicht konvergieren, so daß die ψ-Funktion der unendlich vielen Amplituden q_k der Oszillatoren zunächst keinen bestimmten Wert besitzt.

Verschiedene Erwägungen scheinen uns dafür zu sprechen, daß im Gegensatz zu den Eigenschwingungen im Kristallgitter (wo sowohl theoretische als auch empirische Gründe für das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie sprechen) bei den Eigenschwingungen der Strahlung jener „Nullpunktsenergie" $h\nu/2$ pro Freiheitsgrad keine physikalische Realität zukommt. Da man es nämlich bei dieser mit streng harmonischen Oszillatoren zu tun hat und da jene „Nullpunktsstrahlung" weder absorbiert noch zerstreut oder reflektiert werden kann, scheint sie sich, einschließlich ihrer Energie oder Masse, jeder Möglichkeit eines Nachweises zu entziehen. Es ist deshalb wohl die einfachere und befriedigendere Auffassung, daß beim elektromagnetischen Felde jene Nullpunktsstrahlung überhaupt nicht existiert.

In dieser Verbindung ist es vielleicht von Interesse, zu bemerken, daß es möglich ist, bei einem einzelnen harmonischen Oszillator diese Auffassung auch mathematisch zu formulieren. Führt man nämlich statt p und q die Größen

$$P = \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 m}}\, p - i\sqrt{\pi\nu_0 m}\, q,$$

$$Q = \frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 m}}\, p + i\sqrt{\pi\nu_0 m}\, q$$

ein, so folgt aus

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$$

die Relation

$$PQ - QP = i(pq - qp) = \frac{h}{2\pi},$$

ferner wird

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{m}{2}(2\pi\nu_0)^2 q^2$$

$$= 2\pi\nu_0\left(\frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 m}}\, p + i\sqrt{\pi\nu_0 m}\, q\right)\left(\frac{1}{2\sqrt{\pi\nu_0 m}}\, p - i\sqrt{\pi\nu_0 m}\, q\right)$$

$$+ \pi\nu_0 i(pq - qp) = 2\pi\nu_0 QP + \frac{h\nu_0}{2}.$$

Führt man also eine neue Hamiltonfunktion

$$H'(P, Q) \equiv 2\pi\nu_0 QP = E$$

mit

$$PQ - QP = \frac{h}{2\pi}$$

ein, so kommt man auf die Eigenwerte

$$E_n = nh\nu_0$$

ohne Nullpunktsenergie. Auch können Eigenfunktionen von $\psi_E(Q)$ aufgestellt werden, wobei allerdings die Variable Q eine komplexe Größe ist. Vielleicht ist zu hoffen, daß auf diesem Wege die mit der Nullpunktsstrahlung zusammenhängenden Konvergenzschwierigkeiten bei unendlich vielen Oszillatoren einmal überwunden werden können.

Im zweiten Teile dieser vorliegenden Arbeit sollte jedoch eine Methode angegeben werden, wie ψ-Funktionen des Feldes und Operationen mit diesen definiert werden können, die mit vorgegebenen Relationen zwischen q-Funktionen im Einklang sind, ohne daß eine explizite Verwendung der Fourierzerlegung des Feldes benötigt wird. Leider ist es uns nicht gelungen, auch unter dieser Bedingung eine der obigen Betrachtung beim Einzeloszillator analoge Elimination der Nullpunktsenergie in befriedigender Weise durchzuführen. Es sind daher die Ausführungen des zweiten Teiles dieser Arbeit noch in hohem Grade verbesserungs- und ergänzungsbedürftig und haben hier mehr im Hinblick auf die allgemeinen mathematischen Methoden, die dort verwendet werden, Platz gefunden, als im Hinblick auf spezielle, dort angegebene Relationen.

I. Methode der q-Funktionen und q-Zahlen.

§ 1. Fourierzerlegung des Feldes, relativistisch invariante Vertauschungsrelationen für die Amplituden der Eigenschwingungen. Wir denken uns das elektromagnetische Strahlungsfeld in ebene monochromatische Partialwellen zerlegt; und zwar denken wir an fortschreitende Wellen, erfüllen also keine besonderen Grenzbedingungen, die etwa undurchlässigen Hohlraumwänden entsprächen. Dagegen ist es zweckmäßig, statt Fourierintegrale zunächst Fourierreihen zu verwenden. Es sei $\mathfrak{k}_s$ der Ausbreitungsvektor einer ebenen Partialwelle (Vektor in Richtung der Wellennormale vom Betrag der Wellenzahl), $|\mathfrak{k}_s| = k_s$ sein absoluter Betrag, ν_s die Schwingungszahl, so daß gilt

$$k_s = \frac{\nu_s}{c}, \qquad \mathfrak{k}_s^2 = \frac{\nu_s^2}{c^2}. \tag{1}$$

Der Index s soll nur die verschiedenen Eigenfrequenzen unterscheiden. Zunächst mögen nun die in der Fourierzerlegung des Feldes auftretenden Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_s$ mit einer Dichtigkeit im $(\mathfrak{k}_x, \mathfrak{k}_y, \mathfrak{k}_z)$-Raum (kurz „$\mathfrak{k}$-Raum“) verteilt sein, die den Eigenschwingungen eines würfelförmigen Hohlraumes der Kante L (Volumen L^3) entspricht. Das heißt, wir nehmen an, daß das mittlere Volumen einer Zelle des $\mathfrak{k}$-Raumes, auf die (von dem noch zu besprechenden Polarisationsfaktor abgesehen) eine Partialwelle der Fourierreihe entfällt, gleich ist

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{1}{L^3}. \tag{2}$$

Die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ setzen sich nun zusammen aus den Feldstärken $\mathfrak{E}_s$ und $\mathfrak{H}_s$ einer einzelnen Eigenschwingung, die aus einer monochromatischen Welle besteht:

$$\mathfrak{E} = \sum_s \mathfrak{E}_s, \qquad \mathfrak{H} = \sum_s \mathfrak{H}_s.$$

Nun haben wir noch zu berücksichtigen, daß zu jedem $\mathfrak{k}_s$ zwei unabhängige linear polarisierte Wellen möglich sind, deren Schwingungsrichtungen auf $\mathfrak{k}_s$ senkrecht stehen. Um dies formelmäßig darzustellen, führen wir für jedes s ein orthogonales Koordinatensystem $(\xi, \eta, \zeta)_s$ ein, dessen ζ-Achse parallel zu $\mathfrak{k}_s$ ist, und es seien $\mathfrak{e}_\xi^{(s)}$, $\mathfrak{e}_\eta^{(s)}$, $\mathfrak{e}_\zeta^{(s)}$ Einheitsvektoren in den Richtungen ξ, η, ζ. Die Amplituden $a_s^{(1)}$ der elektrischen Feldstärke der einen linear polarisierten Eigenschwingung (mit Index 1 bezeichnet) sei parallel zur ξ-Achse, die der anderen (mit Index 2 bezeichnet) parallel zur η-Achse. Wenn wir noch aus einem sogleich ersichtlichen Grunde den Faktor $\sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}$ hervorziehen, können wir also schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_s &= \sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}\,\Big\{\big(\mathfrak{e}_\xi^{(s)} a_s^{(1)} + \mathfrak{e}_\eta^{(s)} a_s^{(2)}\big)\cos 2\pi\,[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s|\,c\,t] \\
&\qquad + \big(\mathfrak{e}_\xi^{(s)} b_s^{(1)} + \mathfrak{e}_\eta^{(s)} b_s^{(2)}\big)\sin 2\pi\,[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s|\,c\,t]\Big\}, \\
\mathfrak{H}_s &= [\mathfrak{e}_\zeta^{(s)} \mathfrak{E}_s] = \sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}\,\Big\{\big(\mathfrak{e}_\eta^{(s)} a_s^{(1)} - \mathfrak{e}_\xi^{(s)} a_s^{(2)}\big)\cos 2\pi\,[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |k_s|\,c\,t] \\
&\qquad + \big(\mathfrak{e}_\eta^{(s)} b_s^{(1)} - \mathfrak{e}_\xi^{(s)} b_s^{(2)}\big)\sin 2\pi\,[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |k_s|\,c\,t]\Big\},
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Der Faktor $\sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}$ in (3) ist so gewählt, daß die ganze Hohlraumenergie

$$E_s = \tfrac{1}{2}\int (\mathfrak{E}_s^2 + \mathfrak{H}_s^2)\,dV,$$

soweit sie von einer einzigen, linear polarisierten Partialwelle herrührt, gleich wird

$$E_s = \tfrac{1}{2}\nu_s(a_s^2 + b_s^2), \tag{4}$$

worin für a_s und b_s entweder $a_s^{(1)}$, $b_s^{(1)}$ oder $a_s^{(2)}$, $b_s^{(2)}$ einzusetzen ist. (Die Feldstärken sind hierin in Heavisideschen Einheiten gemessen.)

Da die Energie E_s (abgesehen von der Nullpunktsenergie) ein Multiplum von $h\nu_s$ sein muß, das heißt also

$$\tfrac{1}{2}(a_s^2 + b_s^2)$$

(jedenfalls bis auf eine additive Konstante) die charakteristischen Werte $N_s = 0, 1, 2, \ldots$ haben muß, ist es naheliegend, zu setzen:

$$a_s^{(1)} b_s^{(1)} - b_s^{(1)} a_s^{(1)} = a_s^{(2)} b_s^{(2)} - b_s^{(2)} a_s^{(2)} = ih, \tag{I}$$

wobei natürlich a_s und $b_{s'}$ für $s \neq s'$, ebenso wie verschiedene a_s oder verschiedene b_s untereinander vertauschbar sind. Ferner scheint es auch naturgemäß, die Vertauschbarkeit der zu verschiedenen Polarisationsrichtungen gehörigen Amplituden anzunehmen:

$$\left.\begin{aligned} a_s^{(1)} a_s^{(2)} - a_s^{(2)} a_s^{(1)} &= 0, \quad & b_s^{(1)} b_s^{(2)} - b_s^{(2)} b_s^{(1)} &= 0, \\ a_s^{(1)} b_s^{(2)} - b_s^{(2)} a_s^{(1)} &= 0, \quad & a_s^{(2)} b_s^{(1)} - b_s^{(1)} a_s^{(2)} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{I'}$$

Es ist leicht zu sehen, daß die Vertauschungsrelationen (Abkürzung: „V.-R.“) (I) und (I') von der Wahl der Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_\xi^{(s)}$, $\mathfrak{e}_\eta^{(s)}$ unabhängig sind, wenn diese nur senkrecht aufeinander und auf $\mathfrak{k}_s$ stehen. Ähnlich ist die Invarianz von (I) und (I') bei einer Änderung des Nullpunktes des Koordinatensystems zu erweisen, der bei der Fourierzerlegung (3) des Feldes zunächst ausgezeichnet war. Bei einer Änderung dieses Nullpunktes transformieren sich nämlich die a_s und b_s für jede Polarisationsrichtung linear und orthogonal gemäß

$$\begin{aligned} a_s' &= \quad a_s \cos\delta_s + b_s \sin\delta_s, \\ b_s' &= -a_s \sin\delta_s + b_s \cos\delta_s, \end{aligned}$$

und hierfür gilt in der Tat:

$$a_s' b_s' - b_s' a_s' = a_s b_s - b_s a_s. \tag{5}$$

Wenn man weiter beachtet, daß es nicht auf die genauen Werte der $\mathfrak{k}_s$, sondern nur auf ihre Dichtigkeit (2) im $\mathfrak{k}$-Raum ankommt, ist ferner mit Rücksicht auf (1) leicht zu sehen, daß die V.-R. (I) die Forderung der relativistischen Invarianz erfüllen.

Dies wird auch besonders deutlich, wenn man den Grenzübergang von Fourierreihen zum Fourierintegral durchführt. Es wird dann

für jede Polarisationsrichtung [wir lassen den Index (1) oder (2) der Einfachheit halber fort]

$$\sum_s a_s^2 \frac{1}{L^3} = \sum_s a_s^2 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \to \int A^2(k_x, k_y, k_z)\, dk_x\, dk_y\, dk_z$$

und analog für $\sum_s b_s^2 \frac{1}{L^3}$. Ferner ergibt sich bei Definition von $E(k_x, k_y, k_z) = E(\mathfrak{k})$ gemäß

$$\sum_s E_s \frac{1}{L^3} = \sum_s \frac{1}{L^3}\frac{1}{2}\int (\mathfrak{E}_s^2 + \mathfrak{H}_s^2)\, dV \to \int E(\mathfrak{k})\, dk_x\, dk_y\, dk_z$$

$$E(\mathfrak{k}) = \tfrac{1}{2} v(\mathfrak{k})\,[A^2(\mathfrak{k}) + B^2(\mathfrak{k})]. \tag{6}$$

Wir berechnen weiter, indem wir einerseits über alle Eigenschwingungen mit $\mathfrak{k}_s$ in einem gewissen Gebiet $\mathfrak{Q}_1(\mathfrak{k})$ des $\mathfrak{k}$-Raumes, andererseits über diejenigen mit $\mathfrak{k}_s$ in einem anderen Gebiet $\mathfrak{Q}_2(\mathfrak{k})$ summieren und mit $\mathfrak{Q}_{12}(\mathfrak{k})$ den Volumeninhalt des $\mathfrak{Q}_1$ und $\mathfrak{Q}_2$ gemeinsamen Gebietes im $\mathfrak{k}$-Raum bezeichnen:

$$\frac{1}{ih}\frac{1}{L^3}\Big(\sum_{\mathfrak{k}_s \text{ in } \mathfrak{Q}_1(\mathfrak{k})} a_s \sum_{\mathfrak{k}_s \text{ in } \mathfrak{Q}_2(\mathfrak{k})} b_s - \sum_{\mathfrak{k}_s \text{ in } \mathfrak{Q}_2(\mathfrak{k})} b_s \sum_{\mathfrak{k}_s \text{ in } \mathfrak{Q}_1(\mathfrak{k})} a_s\Big) = \mathfrak{Q}_{12}(\mathfrak{k}).$$

Denn es ergibt sich zunächst der Wert der linken Seite als gleich der Anzahl der in beiden Summen gemeinsamen Eigenschwingungen dividiert durch L^3, was aber gemäß (2) mit $\mathfrak{Q}_{12}(\mathfrak{k})$ übereinstimmt. Andererseits werden die auf der linken Seite auftretenden Summen in der Grenze den entsprechenden mit $A(\mathfrak{k})$ und $B(\mathfrak{k})$ gebildeten Integralen gleich, so daß wir schreiben können:

$$\int_{\mathfrak{Q}_1} A(\mathfrak{k})\, dk_x\, dk_y\, dk_z \int_{\mathfrak{Q}_2} B(\mathfrak{k})\, dk_x\, dk_y\, dk_z$$

$$- \int_{\mathfrak{Q}_2} B(\mathfrak{k})\, dk_x\, dk_y\, dk_z \int_{\mathfrak{Q}_1} A(\mathfrak{k})\, dk_x\, dk_y\, dk_z = ih\,\mathfrak{Q}_{12} \tag{7}$$

oder mit Hilfe der im folgenden Paragraphen näher betrachteten Diracschen δ-Funktion

$$A(\mathfrak{k})\,B(\mathfrak{k}') - B(\mathfrak{k}')\,A(\mathfrak{k}) = ih\,\delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'). \tag{8}$$

Wichtiger als der Grenzübergang von Fourierreihe zu Fourierintegral ist der Verzicht auf die Fourierzerlegung des Feldes überhaupt und dessen direkte Auffassung als Kontinuum von q-Zahlen („q-Funktionen"). Hierzu ist es nötig, eine neue, relativistisch invariante δ-Funktion zu definieren, was im folgenden Paragraphen geschehen wird.

§ 2. **Definition und Bedeutung der relativistisch invarianten Δ-Funktion.** Die gewöhnliche Diracsche δ-Funktion einer Variablen x ist durch die Gleichung definiert:

$$\int_a^b \delta(x)\,dx = \begin{cases} 1, \text{ wenn } (a, b) \text{ den Nullpunkt enthält,} \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases} \tag{9}$$

Es gilt dann auch

$$\int_a^b f(x)\,\delta(x)\,dx = \begin{cases} f(0), \text{ wenn } (a, b) \text{ den Nullpunkt enthält,} \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases} \tag{10}$$

Die „Funktion" $\delta(x)$ kann aufgefaßt werden als Abkürzung für eine Folge von Funktionen $\delta_1(x)$, $\delta_2(x) \ldots \delta_N(x) \ldots$, für welche der $\lim_{N\to\infty} \int_a^b \delta_N(x)\,dx$ existiert und den oben angegebenen Wert hat. Ebenso soll dann

$$\int_a^b f(x)\,\delta(x)\,dx \text{ bedeuten } \lim_{N\to\infty} \int_a^b f(x)\,\delta_N(x)\,dx.$$

Als eine solche Folge von Funktionen kann z. B. genommen werden:

$$\delta_N(x) = \frac{\sin 2\pi N x}{\pi x} = 2\int_0^N \cos 2\pi k x\,dk, \tag{11}$$

da dann

$$\lim_{N\to\infty} \int_a^b f(x)\,\delta_N(x)\,dx = \int_{a\infty}^{b\infty} f\left(\frac{y}{2\pi N}\right)\frac{\sin y}{\pi y}\,dy = f(0), \text{ wenn } a<0,\ b>0,$$

$$= 0, \text{ wenn } a>0,\ b>0.$$

Natürlich ist (11) aber nicht die einzig mögliche Folge $\delta_N(x)$, die (10) im $\lim_{N\to\infty}$ befriedigt.

Wir werden nun im folgenden Paragraphen einer bestimmten Funktionenfolge $\Delta_N(x, y, z, t)$ begegnen, und zwar ist sie gegeben durch

$$\Delta_N(x, y, z, ct) = \iiint_{\substack{\text{Kugel} \\ \mathfrak{k} \leq N}} \frac{2}{|\mathfrak{k}|} \sin 2\pi\,(k_x x + k_y y + k_z z - |\mathfrak{k}|ct)\,dk_x\,dk_y\,dk_z, \tag{12}$$

$$(|k| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}).$$

Wesentlich darin ist die Bindung des Koeffizienten von t mit denen von x, y, z, welche besagt, daß alle Partialwellen, aus denen sich (12) zusammensetzt, mit der Geschwindigkeit c fortschreiten. $\Delta_N(x, y, z, t)$ ist

übrigens bei festem Nullpunkt des Koordinatensystems relativistisch invariant, denn wie man leicht nachrechnet, ist für den Fall, daß

$$k_x,\ k_y,\ k_z,\ i|k|$$

die Komponenten eines Vierervektors der Länge Null bilden,

$$\frac{1}{|k|}\,dk_x\,dk_y\,dk_z$$

eine Invariante gegenüber Lorentztransformationen.

Wir wollen nun die Folge $\Delta_N(\ldots)$ charakterisieren als Δ-Funktion, d. h. durch den

$$\lim_{N\to\infty}\int_{V_4} f(x,\ y,\ z,\ t)\,\Delta_N(x\ldots t)\,dV_4,$$

worin über irgend ein vierdimensionales Weltgebiet integriert wird und

$$dV_4 = dx\,dy\,dz\,c\,dt$$

gesetzt ist. Wir werden diesen lim wieder symbolisch schreiben

$$\int f(x,\ y,\ z,\ t)\,\Delta(x,\ y,\ z,\ t)\,dV_4$$

und solche Folgen Δ_N, für welche für alle f dieser lim übereinstimmt, als nicht wesentlich verschieden betrachten, unabhängig davon, ob Δ_N gerade die spezielle Gestalt (12) hat.

Nun bietet es gar keine Schwierigkeit, für diese spezielle Gestalt von Δ_N den fraglichen lim auszurechnen. Zunächst ist das Integral in (12) auszuwerten. Einführung von Polarkoordinaten im $\mathfrak{k}$-Raum mit mit $\sphericalangle(\mathfrak{r},\ \mathfrak{k}) = \vartheta$, $\cos\vartheta = u$

$$dk_x\,dk_y\,dk_z = 2\pi|k|^2\,d|k|\,du$$

ergibt

$$\Delta_N(x\ldots t) = 4\pi\int_0^N |k|\,d|k|\int_{-1}^{+1}\sin 2\pi|k|(ru - ct)\,du,$$

$$(r = +\sqrt{x^2+y^2+z^2}),$$

$$= 2\int_0^N d|k|\,\frac{1}{r}\,[\cos 2\pi|k|(r+ct) - \cos 2\pi|k|(r-ct)]$$

oder endlich

$$\Delta_N(x\ldots t) = \frac{1}{\pi r}\left[\frac{\sin 2\pi N(r+ct)}{r+ct} - \frac{\sin 2\pi N(r-ct)}{r-ct}\right]. \quad (12')$$

(Beachte, daß das negative Vorzeichen in der Klammer bewirkt, daß Δ_N für $t \neq 0$, $r = 0$ endlich bleibt!)

In vollkommener Analogie zu den Eigenschaften der Funktion $\delta_N(x)$ vom Beginn dieses Paragraphen können wir jetzt auch den $\lim_{N\to\infty}\int f(\ldots)\Delta_N dV_4$ angeben. Sei V_4 das Integrationsgebiet, V_3^+ dessen dreidimensionaler Schnitt mit dem „Lichtkegel" $r+ct=0$, V_3^- der Schnitt mit dem Lichtkegel $r-ct=0$, so wird

$$\int_{V_4} f(x\ldots t)\,\Delta(x\ldots t)\,dV_4 = \int_{V_3^+} f(x,y,z,ct=-r)\,\frac{1}{r}\,dx\,dy\,dz - \int_{V_3^-} f(x,y,z,ct=r)\,\frac{1}{r}\,dx\,dy\,dz. \tag{II}$$

Und diese Gleichung ist jetzt als Definition der relativistisch invarianten $\left(\text{beachte Invarianz von } \frac{dx\,dy\,dz}{r}\right)$ Δ-Funktion anzusehen, unabhängig von ihrer speziellen Realisierung durch die Folge (12). Setzt man in (II) $f=1$, so erhält man den Wert von $\int_{V_4}\Delta\,dV_4$:

$$\int_{V_4}\Delta\,dV_4 = \int_{V_3^+}\frac{dx\,dy\,dz}{r} - \int_{V_3^-}\frac{dx\,dy\,dz}{r}. \tag{II'}$$

Anschaulich können wir auf Grund von (12') sagen: Die hier eingeführte Δ-Funktion ist eine räumlich isotrope, im lim auf eine unendliche dünne Schale $r=ct$ konzentrierte Kugelschalenwelle, die sich erst mit Lichtgeschwindigkeit zusammenzieht, um für $t=0$ im Nullpunkt $r=0$ einzutreffen und sich dann wieder mit Lichtgeschwindigkeit expandiert. Es ist übrigens

$$\Delta(-x,-y,-z,-t) = -\Delta(x,y,z,t). \tag{13}$$

Es bleibt noch zu bemerken, daß die Ableitungen der Δ-Funktion durch den lim

$$\int_{V_4} f\frac{\partial\Delta}{\partial x_i}\,dV_4 \equiv \lim_{N\to\infty}\int_{V_4} f\frac{\partial\Delta_N}{\partial x_i}\,dV_4 = \lim_{N\to\infty} -\int\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta_N\,dV_4$$
$$= \int_{V_3^+}\left(-\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\frac{dx\,dy\,dz}{r} - \int_{V_3^-}\left(-\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\frac{dx\,dy\,dz}{r}$$

definiert sind, wobei vorausgesetzt wird, daß f am Rande des Integrationsgebietes verschwindet. Analog sind die höheren partiellen Ableitungen zu definieren. Zu bemerken ist noch, daß im Sinne dieser Definition gilt

$$\sum_{a=1}^{4}\frac{\partial^2\Delta}{\partial x_a^2} \equiv 0. \tag{14}$$

§ 3. V.-R. für die als q-Funktionen betrachteten elektromagnetischen Feldstärken mit Elimination der Fourierzerlegung. Wir wollen nun die Werte der Vertauschungen irgendwelcher Komponenten der elektromagnetischen Feldstärken an zwei verschiedenen Raum-Zeitpunkten unter Wahrung der relativistischen Invarianz zu charakterisieren versuchen, ohne im Endergebnis die Fourierzerlegung des Feldes explizite heranzuziehen. Es handelt sich also um die Ermittlung der Ausdrücke

$$\mathfrak{E}_i(P)\,\mathfrak{E}_k(P') - \mathfrak{E}_k(P')\,\mathfrak{E}_i(P), \quad \mathfrak{H}_i(P)\,\mathfrak{H}_k(P') - \mathfrak{H}_k(P')\,\mathfrak{H}_i(P),$$
$$\mathfrak{E}_i(P)\,\mathfrak{H}_k(P') - \mathfrak{H}_k(P')\,\mathfrak{E}_i(P),$$

worin P und P' Abkürzungen für die vier Koordinaten x, y, z, t von P und x', y', z', t' von P' sein sollen und wo $i, k = 1, 2, 3$ Indizes sind, welche die Komponenten in der x, y, z-Richtung kennzeichnen. Wir werden für die angegebenen Ausdrücke auch die eckigen Klammersymbole

$$[\mathfrak{E}_i(P),\ \mathfrak{E}_k(P')], \quad [\mathfrak{H}_i(P),\ \mathfrak{H}_k(P')], \quad [\mathfrak{E}_i(P),\ \mathfrak{H}_k(P')]$$

verwenden.

Wir wollen bei unserer Berechnung von den Ausdrücken (3) für die Feldstärken ausgehen:

$$\mathfrak{E}_s = \sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}\,\{(\mathfrak{e}_\xi a_s^{(1)} + \mathfrak{e}_\eta a_s^{(2)})\cos 2\pi[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s| c t]$$
$$+ (\mathfrak{e}_\xi b_s^{(1)} + \mathfrak{e}_\eta b_s^{(2)})\sin 2\pi[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s| c t]\},$$
$$\mathfrak{H}_s = \sqrt{\frac{\nu_s}{L^3}}\,\{(\mathfrak{e}_\eta a_s^{(1)} - \mathfrak{e}_\xi a_s^{(2)})\cos 2\pi[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s| c t]$$
$$+ (\mathfrak{e}_\eta b_s^{(1)} - \mathfrak{e}_\xi b_s^{(2)})\sin 2\pi[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s| c t]\}.$$

Für $a_s^{(1)}, b_s^{(1)}$ und $a_s^{(2)}, b_s^{(2)}$ gelten einzeln die Gleichungen (I), während $a_s^{(1)}$ mit $b_s^{(2)}$, $a_s^{(2)}$ mit $b_s^{(1)}$ gemäß (I') vertauschbar sind.

Wir müssen nun Relationen der Form

$$(\mathfrak{e}_\xi)_i (\mathfrak{e}_\xi)_k + (\mathfrak{e}_\eta)_i (\mathfrak{e}_\eta)_k = \delta_{ik} - (\mathfrak{e}_\zeta)_i (\mathfrak{e}_\zeta)_k$$
$$(i, k = x, y, z;\ \delta_{ik} = 0 \text{ für } i \neq k,\ 1 \text{ für } i = k)$$

$$(\mathfrak{e}_\xi)_i (\mathfrak{e}_\eta)_k - (\mathfrak{e}_\eta)_k (\mathfrak{e}_\xi)_i = (\mathfrak{e}_\zeta)_l = \frac{(\mathfrak{k}_s)_l}{|\mathfrak{k}_s|}$$
$$(i, k, l \text{ gerade Permutation von } 1, 2, 3)$$

benutzen, in denen übrigens berücksichtigt wurde, daß die ξ-Achse parallel zu $(\mathfrak{k}_s)$ ist. Setzen wir also bei angegebener Bedeutung der Indizes

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{ik} &= \quad \alpha_{ki} = |\mathfrak{k}_s|^2 \delta_{ik} - (\mathfrak{k})_i (\mathfrak{k})_k, \\ \beta_{ik} &= -\beta_{ki} = |\mathfrak{k}_s| \cdot (\mathfrak{k}_s)_l \qquad (\beta_{ik} = 0 \text{ für } i = k), \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

ferner

$$(P_s) = 2\pi[(\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}) - |\mathfrak{k}_s| ct], \quad (P_s') = 2\pi[(\mathfrak{k}_s') - |\mathfrak{k}_s| ct'],$$

so erhalten wir gemäß (I)

$$[\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] = [\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] = ihc \frac{1}{L^3} \sum_s \overline{|\mathfrak{k}_s|}\, \alpha_{ik}^{(s)} [\cos(P_s)\sin(P_s') - \sin(P_s)\cos(P_s')] = ihc \frac{1}{L^3} \sum_s \overline{|\mathfrak{k}_s|}\, \alpha_{ik}^{(s)} \sin(P_s' - P_s),$$

ebenso

$$[\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] = -[\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] = ihc \frac{1}{L^3} \sum_s \frac{2}{|\mathfrak{k}_s|} \beta_{ik}^{(s)} \sin(P_s' - P_s)$$

[also speziell $\mathfrak{E}_i(P)$ mit $\mathfrak{H}_i(P')$ vertauschbar].

Wir ersetzen nun gemäß (2) $\frac{1}{L^3} \sum_s (\cdots)$ durch $\int (\cdots)\, dk_x\, dk_y\, dk_z$, wollen aber zuerst über eine Kugel mit dem Radius N im $\mathfrak{k}$-Raum integrieren und erst dann zur Grenze $N \to \infty$ übergehen. Ferner benutzen wir, daß bei Bildung der zweiten Ableitung von $\sin(P_s' - P_s)$ nach den Raumkoordinaten x_i und x_k von P oder P' der Faktor $-4\pi^2 \mathfrak{k}_i \mathfrak{k}_k$, bei derjenigen nach x_l und ct der Faktor $+4\pi^2 |\mathfrak{k}_s| \mathfrak{k}_l$ vor diesen $\sin(\ldots)$ tritt. Auf diese Weise lassen sich die Faktoren $\alpha_{ik}^{(s)}$ und $\beta_{ik}^{(s)}$ durch geeignete Kombinationen solcher zweiter Ableitungen ersetzen und man erhält

$$[\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] = [\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] = \frac{ihc}{8\pi^2} \iiint \frac{2}{|\mathfrak{k}|} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} - \delta_{ik} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \sin(P' - P)_k\, dk_x\, dk_y\, dk_z,$$

$$[\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] = -[\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] = \frac{ihc}{8\pi^2} \iiint \frac{2}{|\mathfrak{k}|} \frac{\partial^2}{c\, \partial t\, \partial x_l} \sin(P' - P)_k\, dk_x\, dk_y\, dk_z.$$

Hierin können Differentiation und Integration vertauscht werden und das Integral vor der Differentiation gibt gerade die in (12) stehende Funktion Δ_N, in welche die Argumente $x' - x, \ldots t' - t$ einzusetzen sind. Bezeichnen wir $\Delta(x' - x, \ldots t' - t)$ mit $\Delta(P' - P)$ und gehen wir zum $\lim N \to \infty$ über, so kommt also endgültig

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] &= [\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] \\ &= \frac{ihc}{8\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} - \delta_{ik} \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} \right) \Delta(P' - P), \\ [\mathfrak{E}_i(P), \mathfrak{H}_k(P')] &= -[\mathfrak{H}_i(P), \mathfrak{E}_k(P')] = \frac{ihc}{8\pi^2} \frac{\partial^2}{c\, \partial t\, \partial x_l} \Delta(P' - P) \end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

($i, k = 1, 2, 3$; in der zweiten Gleichung für $i = k$ rechte Seite Null, für $i \neq k$ ist i, k, l gerade Permutation von 1, 2, 3).

Es sei ferner daran erinnert, daß gemäß (13) gilt

$$\Delta(P - P') = -\Delta(P' - P). \tag{13'}$$

Mit

$$(F_{41}, F_{42}, F_{43}) = i\mathfrak{E}, \quad (F_{23}, F_{31}, F_{12}) = \mathfrak{H},$$
$$(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x, y, z, ict)$$

kann (III) in die einzige, vierdimensional invariante Form zusammengefaßt werden:

$$[F_{ik}(P), F_{lm}(P')] = \frac{ihc}{8\pi^2} \Delta_{ik,lm}(P' - P), \tag{III'}$$

worin $\Delta_{ik,lm}$ eine Abkürzung ist für

$$\Delta_{ik,lm} = \left(\delta_{kl}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_m} - \delta_{il}\frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_m} + \delta_{im}\frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} - \delta_{km}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_l}\right)\Delta. \tag{16}$$

Beim Vergleich von (III) und (III') ist die in Gleichung (14) des vorigen Paragraphen zum Ausdruck gebrachte Eigenschaft

$$\sum_a \frac{\partial^2}{\partial x_a^2}\Delta = 0$$

heranzuziehen.

§ 4. Einfache Folgerungen aus den V.-R. für die Feldstärken. Über die Stellung der Quantenelektrodynamik zu den Maxwellschen Gleichungen. Die q-Funktionen, die nach der hier zugrunde gelegten Form der Quantenelektrodynamik die Feldstärken darstellen, sind nicht beliebige Funktionen von Raum und Zeit, sondern solche, die den Maxwellschen Vakuumfeldgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F_{ik}}{\partial x_j} + \frac{\partial F_{kj}}{\partial x_i} + \frac{\partial F_{ji}}{\partial x_k} = 0, \\ \sum_a \frac{\partial F_{ia}}{\partial x_a} = 0 \end{aligned}\right| \tag{IV}$$

genügen. Dies ist bereits in unserem Ausgangspunkt, der Zerlegung des Feldes in transversale Partialwellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten, enthalten. Hierbei ist die Ladungs- und Stromdichte überall als verschwindend angenommen worden. Dem liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Betrachtung dieses Sonderfalles eine mit den Gesetzen der Quantenelektrodynamik verträgliche Abstraktion sei. Inwieweit dies zutrifft, wird erst durch die Aufstellung einer allgemeineren, das Verhalten geladener Teilchen mitberücksichtigenden Quantenelektrodynamik beurteilt werden können. Läßt man aber diese Voraussetzung zu, so kann man sagen, daß die klassischen Feldgleichungen (IV) auch in die Quantenelektrodynamik explizite eingehen, und zwar als Nebenbedingungen, die den q-Funktionen der Feldstärken auferlegt werden.

Damit die V.-R. (III) mit den Feldgleichungen (IV) verträglich sind, müssen die linken Seiten der Gleichungen (16) vermöge (III') mit irgend einer Feldstärkenkomponente F_{lm} vertauschbar sein. Dafür, daß dies in der Tat der Fall ist, verbürgt uns bereits die Ableitung der V.-R. (III') aus denen der Fourierzerlegung des Feldes. Man kann es aber leicht durch direkte Rechnung bestätigen. Besonders einfach ist die Betrachtung, was die zweiten Gleichungen (IV) betrifft, denn die Operation $\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}$ angewandt auf die rechte Seite von (III') gibt bei beliebigem festem l, m

$$\left(-\delta_{il}\frac{\partial}{\partial x_m}+\delta_{im}\frac{\partial}{\partial x_l}\right)\sum_a \frac{\partial^2 \Delta}{\partial x_a^2}$$

und dies ist vermöge (14) identisch Null. In analoger Weise, nur etwas länger, verläuft die Rechnung, was die ersten Gleichungen (IV) betrifft. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man den zu F_{ik} dualen Tensor F_{ik}^* einführt, dessen Komponenten gegeben sind durch

$$(F_{23}^*,\ F_{31}^*,\ F_{12}^*) = -i\mathfrak{E},\ (F_{41}^*,\ F_{42}^*,\ F_{43}^*) = -\mathfrak{H},$$

mit dessen Hilfe die ersten Gleichungen (IV) bekanntlich auch geschrieben werden können

$$\sum_a \frac{\partial F_{ia}^*}{\partial x_a} = 0. \tag{IV'}$$

Der Übergang zum dualen Tensor bedeutet nun, daß man $i\mathfrak{E}$ durch $-\mathfrak{H}$, also $\mathfrak{E}$ durch $i\mathfrak{H}$, und $\mathfrak{H}$ durch $-i\mathfrak{E}$ ersetzt. Wie man aus (III) unmittelbar erkennt, ändern hierbei die Werte aller Klammerausdrücke einfach ihr Vorzeichen. Also gilt auch

$$[F_{ik}^*(P),\ F_{lm}^*(P')] = -[F_{ik}(P),\ F_{lm}(P')] = -\frac{ihc}{8\pi^2}\Delta_{ik,\,lm}(P'-P), \tag{III''}$$

woraus die Vertauschbarkeit von (IV') mit F_{lm} ebenso folgt, wie aus (III') die Vertauschbarkeit von $\sum_a \frac{\partial F_{ia}}{\partial x_a}$ mit F_{lm}.

Da ferner auf Grund von (III) leicht zu verifizieren ist, daß gilt

$$[F_{ik}(P), F_{lm}^*(P')] = -[F_{ik}^*(P), F_{lm}(P')],\quad [F_{ik}(P), F_{ik}^*(P')] = 0, \tag{17}$$

folgt weiter in Verbindung mit (III'') für die Tensoren

$$E_{ik} = F_{ik} + F_{ik}^*, \qquad E_{ik}^* = F_{ik} - F_{ik}^*, \tag{18a}$$

$$[E_{ik}(P), E_{lm}(P')] = 0, \qquad [E_{ik}^*(P), E_{lm}^*(P')] = 0, \tag{18b}$$

$$[E_{ik}(P), E_{lm}^*(P')] = 2\,[F_{ik}(P), F_{lm}(P)] + 2\,[F_{ik}^*(P), F_{lm}(P')],$$

$$[E_{ik}^*(P), E_{lm}(P')] = 2\,[F_{ik}(P), F_{lm}(P')] - 2\,[F_{ik}^*(P), F_{lm}(P')].$$

Die Relationen (18b) sind deshalb besonders bemerkenswert, weil sie bedeuten, daß es erlaubt ist, für die q-Funktionen $E_{ik}(P)$ allein [oder für die Funktionen $E^*_{ik}(P)$ allein] bei speziellen Anwendungen gewöhnliche Funktionen („c-Funktionen") zu substituieren, da ihre Werte an verschiedenen Raum-Zeitpunkten stets vertauschbar sind. Funktionen mit ähnlichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man die Feldstärken $F_{ik}(P)$ in bezug auf einen beliebig zu wählenden Nullpunkt spiegelt: $F^+_{ik}(P) = \frac{1}{2}\,[F_{ik}(P) + F_{ik}(-P)]$, $F^-_{ik}(P) = \frac{1}{2}\,[F_{ik}(P) - F_{ik}(-P)]$, so daß gilt

$$F^+_{ik}(P) = F^+_{ik}(-P), \quad F^-_{ik}(P) = -F^-_{ik}(-P).$$

Man erhält leicht

$$[F^+_{ik}(P), F^+_{lm}(P')] = \frac{ihc}{8\pi^2}\cdot\frac{1}{4}\,[\Delta_{iklm}(P'-P) + \Delta_{iklm}(P'+P) + \Delta_{iklm}(-P'-P) + \Delta_{iklm}(-P'+P)].$$

Da für Δ_{iklm} die zu (13') analoge Symmetrieeigenschaft

$$\Delta_{iklm}(P'-P) = -\Delta_{iklm}(-P'+P),$$
$$\Delta_{iklm}(P'+P) = -\Delta_{iklm}(-P'-P)$$

besteht, heben sich die beiden mittleren Terme sowie der erste und letzte Term der Klammer gegeneinander weg und die rechte Seite verschwindet. Analoges findet man auch für $[F^-_{ik}(P), F^-_{lm}(P')]$, so daß gilt

$$[F^+_{ik}(P),\ F^+_{lm}(P')] = [F^-_{ik}(P),\ F^-_{lm}(P')] = 0. \tag{19a}$$

Dagegen folgt leicht auf demselben Wege

$$[F^+_{ik}(P), F^-_{lm}(P')] = \frac{ihc}{16\pi^2}\,[\Delta_{ik,\,lm}(P'-P) + \Delta_{ik,\,lm}(P'+P)], \tag{19b}$$

$$[F^-_{ik}(P), F^+_{lm}(P')] = \frac{ihc}{16\pi^2}\,[\Delta_{ik,\,lm}(P'-P) - \Delta_{ik,\,lm}(P'+P)]. \tag{19c}$$

Die Vertauschbarkeit der linken Seiten der Maxwellschen Gleichungen mit allen Feldstärkekomponenten kann in Anwendung auf die letzteren Gleichungen auch so formuliert werden: Bei festem l, m und P' sind die rechten Seiten von (19b), für $F^+_{ik}(P)$ eingesetzt, Lösungen der Maxwellschen Gleichungen (IV), dasselbe gilt auch, wenn die rechte Seite von (19b) bei festem i, k und P für $F^-_{lm}(P')$ eingesetzt wird. Strenger ist statt von Lösungen der Maxwellschen Gleichungen wegen der Benutzung der Δ-Funktion stets von singulären Grenzfällen solcher Lösungen zu sprechen.

Die letztere Eigenschaft der Relationen (19) werden wir später benutzen. Hier sei noch bemerkt, daß für die Viererpotentiale keine einfach formulierbaren relativistisch invarianten V.-R. bestehen, bei denen nur die Δ-Funktion und ihre Ableitungen verwendet werden.

II. Methode der Funktionale und Funktionaloperatoren.

§ 1. Eindimensionales Kontinuum, unrelativistisch behandelt. Wir betrachten stehende longitudinale Schwingungen in einem eindimensionalen Kontinuum mit den Grenzbedingungen

$$q(x) = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und } x = l.$$

Wir können dann setzen

$$\left.\begin{aligned} q(x) &= \frac{1}{\sqrt{l}} \sum_{s=0}^{\infty} q_s \sin 2\pi k_s x, \quad k_s = s\frac{x}{2l},\ s \text{ ganz;} \\ \text{analog für den „Impuls“} \\ p(x) &= \frac{1}{\sqrt{l}} \sum_{s=0}^{\infty} p_s \sin 2\pi k_s x. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Die klassischen Bewegungsgleichungen seien

$$\dot{p}_s = -2\pi \nu_s q_s, \quad \dot{q}_s = 2\pi \nu_s p_s, \quad \nu_s = c k_s$$

und die Gesamtenergie

$$E = \sum_s \frac{1}{2} \{p_s^2 + (2\pi\nu_s)^2 q_s^2\} = \frac{1}{2} \int \left[p^2(x) + c^2 \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2\right] dx. \tag{21}$$

Quantenmechanisch treten zu (18) die V.-R.

$$p_s q_{s'} - q_{s'} p_s = \left\{\begin{array}{ll} \dfrac{h}{2\pi i}, & \text{wenn } s = s', \\ 0, & \text{wenn } s \neq s', \end{array}\right\} \tag{22}$$

hinzu. Diese sind, wie aus einer einfachen Rechnung folgt*, äquivalent mit

$$p(x)\, q(x') - q(x')\, p(x) = \frac{h}{2\pi i} \delta(x - x') \quad [x, x' \text{ in } (0, l)], \tag{23}$$

worin δ die Diracsche Funktion (vgl. I, § 2) bedeutet.

Bekanntlich kann nun (22) bei Einführung einer Schrödingerfunktion

$$\psi(q_1 \dots q_s \dots)$$

der unendlich vielen Variablen $q_1 \dots q_s \dots$ auch als Operatorgleichung gedeutet werden, wenn man

q_s durch den Operator Multiplikation mit q_s,

p_s „ „ „ Differentiation $\dfrac{h}{2\pi i} \dfrac{\partial}{\partial q_s}$,

* Vgl. z. B. P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927.

ersetzt. Es beruht dies auf der Identität

$$\frac{\partial}{\partial a_s}(a_s \psi) - a_s \frac{\partial \psi}{\partial a_s} = \psi.$$

Der Energiesatz führt dann nach (21) auf die Differentialgleichung

$$\frac{1}{2}\sum_s\left(-\frac{h^2}{4\pi^2}\right)\frac{\partial^2 \psi}{\partial a_s^2} + \left(\sum_s \frac{1}{2}(2\pi\nu_s)^2 a_s^2\right)\psi = E\psi. \qquad (24)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist bei unendlich vielen Variablen allerdings nicht konvergent, was mit der endlichen Nullpunktsenergie $\frac{h\nu_s}{2}$ pro Eigenschwingung zusammenhängt. Diese noch ganz ungelöste Schwierigkeit wurde in der Einleitung ausführlich besprochen.

Hiervon abgesehen, drängt sich aber die folgende Fragestellung auf. Was ist das Analogon zur Operatordarstellung von (22) und zur Gleichung (24), wenn wir statt von den abzählbar unendlich vielen Variablen $q_1 \dots q_s \dots$ von der Funktion $q(x)$, also einem Kontinuum von unabhängig zu variierenden Variablen ausgehen? Die Antwort darauf kann mit Hilfe der Volterraschen Funktionalmathematik gegeben werden. Ein Funktional

$$\Psi\{q(x)\}$$

ist die Zuordnung einer Zahl zu einer Funktion $q(x)$. Ein solches heißt im Punkt P differenzierbar, wenn folgender Grenzwert unabhängig von seiner speziellen Durchführung stets existiert: Man bilde eine variierte Funktion $q(x) + \bar{q}(x)$ und lasse das Intervall, in welchem $\bar{q}(x)$ von 0 verschieden ist, sich auf den Punkt $x_0 = P$ zusammenziehen, während gleichzeitig auch $\int \bar{q}(x)\,dx$ nach Null konvergiert. Dann heißt

$$\Psi_{q(x);\,P} = \lim \frac{\Psi\{q(x) + \bar{q}(x)\} - \Psi\{q(x)\}}{\int \bar{q}(x)\,dx}.$$

Mit Hilfe der δ-Funktion kann man dies auch schreiben

$$\Psi_{q(x);\,P} = \lim_{\substack{\bar{q}(x_{P'}) \to \delta(x_{P'} - x_P) \\ a \to 0}} \frac{1}{\alpha}[\Psi\{q(x) + \alpha\bar{q}(x)\} - \Psi\{q(x)\}]. \qquad (25)$$

Die gewöhnliche Regel für Differentiation von Summe und Produkt bleibt bestehen. Analog ist die zweite Ableitung definiert durch

$$\Psi_{q(x),\,q(x);\,P P_1} = \lim_{\substack{a \to 0 \\ \bar{q}(x) \to \delta(x - x_{P_1})}} \frac{1}{\alpha}[\Psi_{q(x);\,P}\{q(x) + \alpha\bar{q}(x)\} - \Psi_{q(x);\,P}\{q(x)\}]. \qquad (25a)$$

Ein spezieller Fall hiervon ist die zweite Ableitung für $P_1 = P$, die wir durch den Index $q(x), q(x); PP$ bezeichnen werden.

Wir werden nun für $p(x)$ und $q(x)$ Funktionaloperatoren suchen, das heißt Zuordnungen neuer Funktionale $\overline{\Psi}$ und $\overline{\overline{\Psi}}$ zu Ψ. Diese können durch die Formeln

$$\Big(\int_J \underline{p(x)\,dx}\Big).\,\Psi\,\{q(x)\} \to \overline{\Psi}_J\,\{q(x)\},$$

$$\Big(\int_J \underline{q(x)\,dx}\Big).\,\Psi\,\{q(x)\} \to \overline{\overline{\Psi}}_J\,\{q(x)\}$$

beschrieben werden, in denen links über ein beliebig vorgegebenes Intervall J von x zu integrieren ist und die Abhängigkeit der Funktionale $\overline{\Psi}$ und $\overline{\overline{\Psi}}$ von diesem Intervall durch den beigefügten Index J zum Ausdruck gebracht ist. Diese Zuordnung muß nun speziell so gewählt werden, daß die als Operatorgleichung aufgefaßte Relation (23) erfüllt ist. Es ist klar, daß

$$\left.\begin{aligned}\Big(\int_{x_1}^{x_2} \underline{p(x)\,dx}\Big).\,\Psi\,\{q(x)\} &= \frac{h}{2\pi i}\int_{x_1}^{x_2} \Psi_{q(x);\,p}\,dx_P,\\ \Big(\int_{x_1}^{x_2} \underline{q(x)\,dx}\Big).\,\Psi\,\{q(x)\} &= \Psi\,\{q(x)\}\cdot\int_{x_1}^{x_2} q(x)\,dx\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

dieser Bedingung genügen.

Der Energiesatz (21) ergibt ferner die funktionelle Integrodifferentialgleichung

$$\int (-)\Big(\frac{h}{4\pi}\Big)^2 \Psi_{q(x),\,q(x);\,p\,p}\,dx_P + c^2\Big[\int\Big(\frac{\partial q}{\delta x}\Big)^2 dx\Big].\,\Psi = E\,\Psi \tag{27}$$

Um das Analogon der Orthogonalitätsbedingung aufzustellen, braucht man die Definition von

$$\int \psi_E\,\psi_{E'}\,\delta\,\Omega$$

über den Funktionenraum. Eine naheliegende Definition wäre die Teilung der Strecke $(0, l)$ in N Intervalle und die Betrachtung von Treppenpolygonen $q(x)$, welche in den einzelnen Intervallen die konstanten Werte q_1 bis q_N haben mögen. Hernach gehe man zur Grenze $N \to \infty$ über:

$$\int \psi_E\,\psi_{E'}\,\delta\,\Omega = \lim_{N\to\infty}\int\cdots\int \psi_E(q_1\cdots q_N)\,\psi_{E'}(q_1\cdots q_N)\,dq_1\ldots dq_N = \delta(E-E').$$

Doch ist hier die erwähnte Konvergenzschwierigkeit vorläufig hinderlich.

§ 2. Relativistisch invariante Funktionalbehandlung des Falles zweier kanonisch konjugierter skalarer q-Funktionen, die der Wellengleichung genügen. Als Vorbereitung für das Problem der Vakuum-Elektrodynamik soll zunächst folgendes einfachere Problem

behandelt werden. Zwei skalare Zustandsgrößen f und g mögen beide der (vierdimensionalen) Wellengleichung

$$\sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha^2} = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial^2 g}{\partial x_\alpha^2} = 0 \tag{28}$$

genügen. Ferner soll für sie, als „q-Funktionen" von x, y, z, t aufgefaßt die V.-R. gelten

$$f(P)\,g(P') - g(P')\,f(P) = i\,h\,\Delta(P - P'), \tag{29}$$

worin Δ die in I, § 2 definierte Funktion ist, während die Werte von f an verschiedenen Punkten unter sich vertauschbar sind, ebenso die Werte von g unter sich. Es ist gefragt, wie diese V.-R. als Beziehung zwischen Funktionaloperatoren gedeutet werden kann, analog der Einführung der Operatoren (26) in (23).

Infolge des Umstandes, daß $g(P)$ mit $g(P')$ vertauschbar ist, ist es erlaubt, Funktionale

$$\mathfrak{F}\{g(x_1 \ldots x_4)\}$$

zu betrachten, in denen die Werte von $g(x_1 \ldots x_4)$ jetzt gewöhnliche Zahlen sind. Wesentlich ist aber, daß $g(x_1 \ldots x_4)$ nunmehr keine willkürlichen Funktionen von $x_1 \ldots x_4$ sein können, sondern nur solche, die der Wellengleichung genügen. Innerhalb des Bereiches dieser speziellen Funktionen müssen wir auch verbleiben, wenn wir $g(x_i)$ variieren. Insbesondere ist es also nicht mehr möglich, die Variation $g(x_1 \ldots x_4)$ so zu wählen, daß sie nur in der Umgebung eines Weltpunktes von Null verschieden ist. Die Tatsache, daß nunmehr dem Argument des Funktionals $\mathfrak{F}$ die Wellengleichung oder allgemeiner eine lineare partielle Differentialgleichung als Nebenbedingung auferlegt ist, macht also eine Abänderung des Volterraschen Begriffes der funktionellen Ableitung notwendig.

Eine solche ergibt sich indessen von selbst, wenn wir einfach in der Schreibweise (25) der Volterraschen Ableitung die gewöhnliche δ-Funktion durch die Kugelschalenwellen-Δ-Funktion von I, § 2 ersetzen, indem wir uns daran erinnern, daß diese ja gemäß I, § 2, Gleichung (13) eine Lösung von (28) ist.

Wir definieren also jetzt eine funktionelle Ableitung durch

$$\mathfrak{F}_{g(x_i),\,P} = \lim_{\substack{\alpha \to 0 \\ \bar{g}[x_i(P')] \to \Delta(P-P')}} \frac{1}{\alpha}\left[\mathfrak{F}\{g(x_i) + \alpha \bar{g}(x_i)\} - \mathfrak{F}\{g(x)\}\right]. \tag{30}$$

Da auch für diese Ableitung die Regeln für Differentiation von Summe und Produkt bestehen bleiben, ist ferner unmittelbar klar, daß

(29) durch den folgenden, zu (26) völlig analogen Operatoransatz befriedigt wird:

$$\underbrace{\left[\int g(x_i)\,dx_1 \ldots dx_4\right]}_{\text{Operator}} \cdot \mathfrak{P}\{g(x)\} = ih \int_{V_4} \mathfrak{P}_{g(x_i);P}\,dx_1 \ldots dx_4; \qquad (31)$$

ebenso bedeutet $f(x)$ als Operator einfach Multiplikation mit $f(x)$.

Damit ist die in diesem Paragraphen gestellte Frage vollständig beantwortet und wir können nun unser eigentliches Ziel, die Funktionalgleichung der Lichtquantenelektrodynamik, ins Auge fassen.

§ 3. Darstellung der V.-R. der Vakuum-Elektrodynamik als relativistisch invariante Relationen zwischen Funktionaloperatoren. Impuls-Energiesatz als Verallgemeinerung der Schrödingergleichung. Wenn wir die durch I, Gleichung (3) definierten Fourieramplituden $b_1 \ldots b_s \ldots$ als unabhängige Variable einführen, ist die Funktionaldarstellung klar und der q-Zahl a_s entspricht der Operator $ih\dfrac{\partial}{\partial a_s}$. Die in II, § 1 erwähnte Konvergenzschwierigkeit stellt sich allerdings auch hier ein und läßt auch das Folgende noch als weitgehend problematisch erscheinen.

Auch hiervon abgesehen, stellt sich aber eine Schwierigkeit ein, wenn wir in unserer Funktionaldarstellung eine Fourierzerlegung des Feldes nicht explizite benutzen wollen. Wie bereits im vorigen Paragraphen erwähnt, können nämlich nur solche physikalischen Feldgrößen als Argumente eines Funktionals verwendet werden, die, als q-Funktionen aufgefaßt, für alle Raum-Zeitpunkte vertauschbar sind. Bei Annahme der in Teil I formulierten V.-R. (III) für die Feldstärken F_{ik} können also diese selbst als Argumente eines Funktionals nicht in Betracht kommen, sondern gemäß I, § 4, Gleichung (18b) oder (19a) nur eines von den vier dort definierten Größensystemen $F^+_{ik}(P)$, $F^-_{ik}(P)$, $E_{ik}(P)$, $E^*_{ik}(P)$. Die Heranziehung dieser Funktionen, namentlich der in bezug auf einen festen Punkt gespiegelten Größen F^+_{ik} und F^-_{ik}, erscheint als sehr künstlich, indessen ist es uns nicht möglich gewesen, sie zu vermeiden.

Die folgende Betrachtung ist für Funktionale des in bezug auf einen festen Nullpunkt schiefsymmetrischen Teiles $F^-_{lm}(x_1 \ldots x_4)$ der Maxwellschen Gleichungen [Teil I, Gleichung (IV)] durchgeführt, die wir also mit

$$\mathfrak{P}\{F^-_{lm}(x_1 \ldots x_4)\}$$

bezeichnen können. Natürlich könnte man in allen folgenden Überlegungen F^-_{ik} und F^+_{ik} auch die Rollen tauschen lassen; auch würden bei Einführung von E_{ik} oder E^*_{ik} als Argumenten der Funktionale analoge Überlegungen gelten.

Das Problem liegt ganz ähnlich wie das des vorigen Paragraphen, nur daß hier als Argumente des Funktionals mehrere (sechs) Funktionen simultan auftreten, die durch die Gleichungen (IV), die Maxwellschen Gleichungen, voneinander abhängig gemacht werden. Man kann jetzt also nicht nach einzelnen der sechs Komponenten der Feldstärken differenzieren, weil eine Feldstärkenkomponente nicht ohne die übrigen variiert werden kann. Wieder ist es die Δ-Funktion, diesmal mit ihren zweiten Ableitungen, die hier Abhilfe schafft. Führen wir den durch Teil I, Gleichung (16) definierten Ausdruck $\Delta_{ik,lm}$ ein, dann ist gemäß I, § 4 für jedes Indexpaar (i,k)

$$F_{lm}^-(P') = \Delta_{ik,lm}(P'-P) + \Delta_{ik,lm}(P'+P) = \Delta_{ik,lm}^-(P',P) \quad (32)$$

bei festem P eine zulässige Variation der F_{lm}^-, weil sie den Maxwellschen Gleichungen genügt und auch die Symmetriebedingung [Vorzeichenänderung beim Übergang von (P') zu $(-P')$] erfüllt. Wir können also die sechs folgenden, durch (i,k) und schiefe Symmetrie in diesem Indexpaar charakterisierten Ableitungen unseres Funktionals $\Psi\{F_{lm}^-(P')\}$ in Analogie zu (30) definieren:

$$\Psi'_{ik;P}\{F_{lm}^-(P')\} = \lim_{\substack{\alpha \to 0 \\ \delta F_{lm}^-(P') \to \Delta_{ik,lm}^-(P,P)}} \frac{1}{\alpha}[\Psi\{F_{lm}^-(P') + \alpha(\delta F_{lm}^-)(P')\} - \Psi\{F_{lm}^-(P')\}]. \quad (33)$$

Es ist dann auch unmittelbar klar, daß die V.-R. (III), als Operatorgleichung gefaßt, erfüllt ist, wenn der zu $F_{ik}^+(P)$ gehörige Operator definiert wird gemäß

$$\left(\int_J \cdots \int \underline{F_{ik}^+(P)}\, dV_P\right) \cdot \Psi\{F_{lm}^-(P')\} = \frac{ihc}{16\pi^2} \int_J \int \Psi'_{ik;P}\{F_{lm}^-(P')\}\, dV_P, \quad (34)$$

worin mit dV_P das Volumenelement des vierdimensionalen Raumes der Koordinaten $x_1 \ldots x_4$ von P und mit J ein beliebiges, endliches vierdimensionales Intervall in diesem bezeichnet ist, während

$$\int_J \int F_{lm}^-(P)\, dV_P$$

als Operator einfach Multiplikation mit dieser Größe bedeutet.

Hier sollen noch kurz Überlegungen solcher Art angeführt werden, die analog sind denjenigen, die in II, § 1 zur Aufstellung der Gleichung (25) führten. Zunächst ist wohl klar, wie zweite Ableitungen unseres Funktionals Ψ gebildet werden können; die allgemeinste zweite Ableitung schreiben wir

$$\Psi''_{ik,rs;PP_1},$$

doch wird im folgenden nur der Spezialfall $P_1 = P$ benötigt werden. Wesentlich berücksichtigt werden muß, daß in einer relativistisch invarianten Theorie neben dem Energieintegral die Impulsintegrale als gleichwertig angesehen werden müssen, so daß wir für das von den vier Gesamtenergie-Impulskomponenten $J_4 = -E$; $(J_1, J_2, J_3) = ic\mathfrak{G}$ abhängige „Eigen"-Funktional $\mathfrak{P}_{J_k}$ vier simultane partielle funktionale Differentialgleichungen zweiter Ordnung erhalten. Bekanntlich drückt sich J_k in der klassischen Elektrodynamik folgendermaßen durch die Feldstärken aus:

$$J_k = \int\limits_{t\,=\,\text{const}} \Big[\sum_{r=1}^{4} F_{kr} F_{4r} - \delta_{k4} \cdot \sum_{(rs)} \tfrac{1}{2} (F_{rs})^2 \Big]\, dx\, dy\, dz.$$

Wir können den Schnitt $t = \text{const}$ speziell als $t = 0$ wählen, d. h. als solchen, der durch den Nullpunkt geht, den wir für die Teilung der Feldstärken in F^+_{ik} und F^-_{ik} verwendet haben. Dann zerfällt jedes der vier Integrale J_k in zwei Teile, die von den F^+_{ik} bzw. F^-_{ik} allein abhängen, da die Integrale über die gemischten Glieder aus Symmetriegründen verschwinden. Wir erhalten so die vier simultanen ($k = 1$ bis 4 entsprechenden), zu (27) analog gebildeten Gleichungen

$$\Big(\frac{ihc}{16\pi^2}\Big)^2 \int\limits_{t\,=\,0}^{\infty}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \Big[\sum_{r=1}^{4} \mathfrak{P}''_{kr;\,4r;\,PP} - \delta_{k4} \sum_{(rs)} \tfrac{1}{2} \mathfrak{P}''_{rs;\,rs;\,PP} \Big]\, dx_P\, dy_P\, dz_P$$

$$+ \mathfrak{P} \int\!\!\int\!\!\int \Big[\sum_{r=1}^{4} F^-_{kr} F^-_{4r} - \delta_{k4}\, \tfrac{1}{2} \sum_{rs} (F^-_{rs})^2 \Big]\, dx_P\, dy_P\, dz_P = J_k \mathfrak{P}, \quad (35)$$

worin $\mathfrak{P}$ ein Funktional ist, das von den $F^-_{rs}(x_k)$ und daneben noch von den J_k als Parametern abhängt. Diese Gleichungen spielen für ein „abgeschlossenes" Strahlungsfeld eine analoge Rolle, wie die Schrödingersche Differentialgleichung für einen bestimmten Quantenzustand eines abgeschlossenen mechanischen Systems.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind die im letzten Paragraphen dieses Teiles II angeführten Gleichungen, für die übrigens direkte Integrationsmethoden noch nicht vorliegen, in noch höherem Grade als vorläufig anzusehen, als die in Teil I entwickelten Überlegungen über q-Funktionen. Jedoch halten wir die Einführung von Funktionalen in eine konsequente quantentheoretische Umdeutung der klassischen Feldphysik trotz vieler ungelöster Probleme bei ihrer speziellen Durchführung im allgemeinen für naturgemäß.

Kernmoment und Zeemaneffekt von Wismut.

Von **E. Back** in Tübingen und **S. Goudsmit** in Ann Arbor, Michigan.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1927.)

Die Zeemaneffekte der Wismutlinien in starkem Feld bestätigen die in einem vorangehenden Aufsatz* der Verfasser gegebene Auffassung der Hyperfeinstrukturen von Bi als sehr enge Multiplettkombinationen, welche durch ein Kernmoment hervorgerufen werden; die Größe des mechanischen Kernimpulsmoments läßt sich mittels des Zeemaneffektes zu $4\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ bestimmen. Die Zeemaneffekte selbst bilden zugleich eine erstmalige experimentelle Bestätigung der Landéschen Theorie der Feinstrukturen im Paschen-Back-Effekt.

Der Zeemaneffekt eines Multipletts in einem sehr starken Magnetfeld, worin also die Zeemanaufspaltung groß ist gegenüber der Multiplettaufspaltung ohne Feld (totaler Paschen-Back-Effekt), soll bekanntlich in erster Näherung in allen Fällen ein normales Triplett liefern. Wenn die Wechselwirkungsenergie zwischen Bahnbewegung des Elektrons und äußerem Magnetfeld größer ist als zwischen Bahnbewegung und Eigenrotationsmoment des Elektrons, so wird dieses sich so verhalten, als ob es überhaupt keine Eigenrotation besäße. In diesem Falle erwartet man also in der Tat ein normales Zeemantriplett. Die Wechselwirkung zwischen Bahn und Magnetfeld ist dann zwar viel größer als zwischen Bahn und Eigenrotation, aber diese letztere Wechselwirkung kann noch groß genug sein, um beobachtbare Abweichungen im erwarteten normalen Triplett hervorzurufen. Die genauere Theorie des Paschen-Back-Effekts, wie sie ursprünglich besonders von Landé** entwickelt wurde, ergibt, daß jede Komponente des normalen Tripletts selbst wieder in eine Anzahl Komponenten aufgespalten sein soll, deren Abstand von derselben Größenordnung ist, wie die ursprüngliche Multiplettaufspaltung. Die Anzahl der Linien, in die jede Komponente aufgespalten ist, ergibt sich gleich $(2s + 1)$. Hierin ist s die Resultante aller Eigenrotationsmomente der Elektronen und also $2s + 1$ die Anzahl der Einstellungen dieser Resultante in einem äußeren Magnetfeld. Bisher hat man wegen experimenteller Schwierigkeiten diese Feinaufspaltung der Zeemankomponenten im Paschen-Bak-Effekt noch nicht beobachtet, sondern statt dessen nur eine unscharfe Verbreiterung.

---

* S. Goudsmit und E. Back, Feinstrukturen und Termordnung des Wismutspektrums. ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927; im folgenden als l. c. zitiert.

** ZS. f. Phys. **19**, 112, 1923.

Ein den obigen Auseinandersetzungen entsprechender Fall liegt nun vor bei den Linien des Wismutspektrums. Im früheren Aufsatz* wurde dargelegt, daß man die Hyperfeinstrukturen dieser Linien als ganz enge Multipletts auffassen kann, aber die Hyperfeinstruktur der Quantenzustände wird nicht verursacht durch die Wechselwirkung zwischen Eigenrotation und Bahnmagnetismus der Elektronen (diese gibt vielmehr zu sehr viel größeren Aufspaltungen Anlaß), sondern durch die Wechselwirkung zwischen einem Impulsmoment des Kernes einerseits und dem Gesamtimpulsmoment (Rotations- und Bahnimpulse) aller Elektronen anderseits. Ist das äußere Magnetfeld so stark, daß die Wechselwirkung zwischen Feld und Gesamtimpulsmoment der Elektronen größer ist als zwischen diesem und dem Kernimpulsmoment, so erwartet man für den Zeemaneffekt in erster Näherung eine Aufspaltung, als ob kein Kernmoment vorhanden wäre, d. h. einen anomalen Zeemantypus irgendwelcher Art, nicht aber ein normales Triplett wie im Paschen-Back-Effekt. Jedoch muß in zweiter Näherung jede Komponente („Grobkomponente") dieser anomalen Zeemanzerlegung selbst wieder in eine Anzahl von Einzelkomponenten („Feinkomponenten") aufgespalten sein. Die Größe dieser Feinaufspaltung läßt sich nun aus den natürlichen Hyperfeinstrukturaufspaltungen (wie sie ohne Feld in Erscheinung treten) berechnen, und die Anzahl der magnetischen Feinkomponenten in jeder Grobkomponente gibt uns die Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten des Kernes in einem äußeren Magnetfeld und damit den Wert dieses Kernmomentes in Quanteneinheiten $h/2\pi$.

Bei der Linie 4722 Å ist es nun in der Tat gelungen, nicht nur eine Verbreiterung der Zeemankomponenten zu beobachten, sondern 4 von den 6 Grobkomponenten völlig in ihre Feinkomponenten aufzulösen, so daß eine exakte Messung der Komponentenabstände möglich wurde. Es zeigt sich, daß jede Grobkomponente aus 10 Feinkomponenten zusammengesetzt ist, daß also, wenn wir das Kernmoment mit i bezeichnen, die Anzahl der Einstellungen der Kernmomentachse zum äußern Feld $2i + 1 = 10$ ist. Hieraus ergibt sich für das Kernmoment selbst:

$$i = 4\tfrac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Wir gehen jetzt näher auf die quantitative Beschreibung dieses Zeemaneffektes ein und wählen als Beispiel die Linie 4722 Å. Das Gesamtimpulsmoment aller Elektronen bezeichnen wir in der üblichen Weise mit j, das Kernimpulsmoment mit i und die Resultante beider, wenn

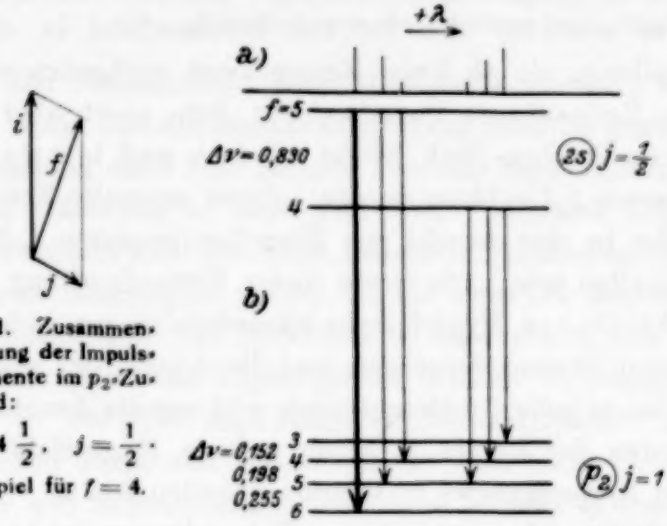
* l. c. S. 330 ff.

kein äußeres Feld vorhanden ist, also das totale Impulsmoment des ganzen Atoms, mit f (vgl. Fig. 1).

Wie im früheren Aufsatz* gezeigt, gelten für die natürlichen Termfeinaufspaltungen (d. i. ohne äußeres Magnetfeld) angenähert die Landéschen Intervallgesetze. Dies bedeutet, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernmoment und Elektronenmoment $E(i, j)$ angenähert dem Kosinus zwischen beiden proportional ist, wir können also schreiben:

$$E(i,j) = a \,.\, i \,.\, j \,.\, \cos(ij) = a/2 \cdot \{f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)\}.$$

Für das Energieniveau p_2 z. B.** j hat den Wert $1\frac{1}{2}$. Weil nun i den Wert $4\frac{1}{2}$ hat, durchläuft also f die Werte 3, 4, 5 und 6***. In der Tat ist der



Intensität	λ	ν
8	4722,652	21 168,640
7	2,618	68,792
4	2,574	68,989
1	2,433	69,621
8	2,389	69,819
10	2,333	70,074

Fig. 1. Zusammensetzung der Impulsmomente im p_2-Zustand: $i = 4\frac{1}{2}$, $j = \frac{1}{2}$. Beispiel für $f = 4$.

Fig. 2. Feinstruktur der Linie 4722 Å (ohne Magnetfeld). a) Struktur der Linie. b) Termschema der Feinstruktur

Quantenzustand p_2 in vier Niveaus aufgespalten mit den Abständen $\Delta\nu = 0{,}152$; 0,198 und 0,255 cm^{-1} (Fig. 2). Setzt man die Werte für f, j und i in der obigen Formel ein und bildet die Differenzen, so findet man:

$$0{,}152 = a/2 \,.\, 3(3+1) - a/2 \,.\, 4(4+1) = -4a$$
$$0{,}198 = a/2 \,.\, 4(4+1) - a/2 \,.\, 5(5+1) = -5a$$
$$0{,}255 = a/2 \,.\, 5(5+1) - a/2 \,.\, 6(6+1) = -6a.$$

* l. c. Fig. 3.

** l. c. Tabelle S. 331. Unser Vektor j ist dort mit x bezeichnet.

*** Die Tatsache, daß das Totalmoment f ganzzahlig herauskommt, scheint uns die stärkste Stütze dafür, daß das Moment i tatsächlich nur vom Kern herrühren kann. Es kann nämlich das Totalmoment nicht nur von den Elektronen herrühren, weil Bi eine ungerade Zahl von Elektronen ($Z = 83$) hat, und demgemäß das von den Elektronen herrührende Totalmoment halbzahlig sein muß, weil das von einem Elektron herrührende Moment halbzahlig ist.

Hieraus ergibt sich für a im Mittel:

$$a = -0{,}0403 \pm 0{,}0020\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Das Minuszeichen bedeutet, daß der Zustand mit dem kleinsten Wert von f die größte Energie hat, bekanntlich nennt man dies bei gewöhnlichen Multipletts „verkehrte" Termaufspaltung.

Wirkt nun ein hinreichend starkes äußeres Magnetfeld, so nehmen j und i unabhängig von einander jedes eine eigene Quanteneinstellung zur Feldachse ein mit den Projektionen m_j und m_i auf die Feldrichtung (Fig. 3). Es sei das magnetische Moment der Elektronenhülle $j \cdot g(j)$ und des Kernes $i \cdot g(i)$ Bohrsche Magnetonen (g ist der Landésche Aufspaltungsfaktor), dann ergibt sich für die magnetische Zusatzenergie im Felde H:

$$E_m = \{m_j \cdot g(j) + m_i \cdot g(i)\} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot H.$$

Also sind magnetische Zusatzenergie und Wechselwirkungsenergie zusammen:

$$E_m + E(i,j) = \{m_j \cdot g(j) + m_i \cdot g(i)\} \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot H + a \cdot i \cdot j \cdot \overline{\cos(i,j)}.$$

Weil der Winkel zwischen i und j nicht konstant bleibt (denn beide präzessieren unabhängig voneinander um die Feldrichtung), so ist der mittlere Kosinus zwischen i und j einzusetzen; man findet leicht, daß:

$$\overline{\cos.(i,j)} = \cos(iH) \cdot \cos(jH) = \frac{m_i}{i} \cdot \frac{m_j}{j},$$

also wird die totale Zusatzenergie:

$$E_m + E(i,j) = \{m_j \cdot g(j) + m_i \cdot g(i)\} \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot H + a \cdot m_i \cdot m_j.$$

Wegen der relativ kleinen Wechselwirkung zwischen Kernmoment i und Bahnbewegung der Elektronen wird sich bei einem Übergang m_i nicht ändern dürfen, während für m_j die gewöhnlichen Auswahlregeln gelten werden. Die parallel der Feldrichtung schwingenden Komponenten entstehen bei einem Übergang, wobei m_j ungeändert bleibt, die senkrecht schwingenden bei einem Übergang, in welchem m_j sich um $+1$ oder -1 ändert.

Der eine der beiden Zustände habe die Werte j', die Projektion m_j' und den g-Wert $g(j')$, während die natürliche Aufspaltung (ohne Feld) durch den Koeffizienten a' gegeben sei. Für beide Zustände ist natürlich i und $g(i)$ gleich, weil das mechanische und magnetische Moment des Kernes unverändert bleibt. Weiter muß auch m_i für beide Zustände denselben Wert haben, weil sonst der Übergang verboten ist.

Die durch h dividierte Differenz der Zusatzenergien von Anfangs- und Endzustand, gibt die Verschiebung $\Delta\nu$ der beobachteten Zeemankomponenten (in Wellenzahlen cm^{-1}) in bezug auf eine gewisse Nullstelle; diese ist offenbar diejenige Wellenlänge, bei welcher man eine Linie finden würde, wenn sowohl das äußere Magnetfeld wie auch die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenmoment Null wäre, mithin also das ganze feldlose Liniengebilde in eine Linie zusammenfiele.

Fig. 3. Quanteneinstellung von i und j zur Feldachse:
$i = 4\frac{1}{2}$, $j = 1\frac{1}{2}$.
Beispiel für
$m_i = 2\frac{1}{2}$,
$m_j = -\frac{1}{2}$.

Die Zeemanverschiebung ist:

$$\Delta\nu = \{m_j \cdot g(j) - m'_j \cdot g(j')\} \cdot \frac{e}{4\pi mc} \cdot H + (a \cdot m_j - a' \cdot m'_j)\, m_i.$$

Der erste Teil dieser Formel gibt, wie man sieht, den gewöhnlichen Zeemaneffekt („Grobkomponenten") der Linie, als wenn kein Kernmoment vorhanden wäre. Die Übergänge $m_j = m'_j$, d.i. $\Delta m_j = 0$, liefern die parallel den Kraftlinien schwingenden Komponenten, $\Delta m_j = \pm 1$ die senkrecht schwingenden. Bei jeder möglichen Wahl eines Wertpaares m_j und $m'j$ kann aber m_i noch alle Werte von $+i$ bis $-i$ durchlaufen. Das letzte Glied der Formel verursacht also, daß jede ursprüngliche Zeemankomponente (Grobkomponente) noch in $(2i + 1)$ Linien (Feinkomponenten) aufgespalten ist, welche symmetrisch um die Mitte der Grobkomponente verteilt und voneinander äquidistant sind mit einem Abstand:

$$\Delta\nu = (a m_j - a' m'_j).$$

Wir wollen dieses Ergebnis nun auf die Linie 4722 Å anwenden. Der Anfangszustand* ist $2s$, das Niveau ist doppelt, also $j' = \frac{1}{2}$. Das obere Niveau hat $f = 5$, das untere $f = 4$, die Aufspaltung ist $0{,}830\ cm^{-1}$ (Fig. 2) also ergibt sich für a':

$$0{,}830 = a'/2 \cdot 5(5 + 1) - a'/2 \cdot 4(4 + 1),$$

demnach:

$$a' = + 0{,}166.$$

Wegen $j = 1\frac{1}{2}$ und $j' = \frac{1}{2}$ würde der Zeemaneffekt unter gewöhnlichen Umständen (d. i. ohne Kernmoment) hier einen Typus von sechs Komponenten liefern, nämlich zwei π-Komponenten und vier σ-Komponenten. Die zwei π-Komponenten entstehen bei den Übergängen $m_j = m'_j = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$, die vier σ-Komponenten bei den Übergängen von 1). $m_j = \pm 1\frac{1}{2}$ nach $m'_j = \pm\frac{1}{2}$ und von 2). $m_j = \pm\frac{1}{2}$ nach $m'_j = \mp\frac{1}{2}$.

* l. c. Tabelle 3, Nr. 1 und Fig. 3, Nr. 4 ebenda.

Für jede der π-Komponenten erwarten wir eine Aufspaltung in $(2i + 1)$ Feinkomponenten mit einem Feinabstand:

$\Delta\nu = a m_j - a' m_j' = 0{,}0403 \,.\, (-\tfrac{1}{2}) - 0{,}166 \,.\, (-\tfrac{1}{2}) = 0{,}1034\ \mathrm{cm}^{-1}$,

für die σ-Komponenten eine Aufspaltung in gleichfalls je $(2i + 1)$ Feinkomponenten vom Feinabstand:

1). $\Delta\nu = -\,0{,}0403 \,.\, 1\tfrac{1}{2} - 0{,}166 \,.\, \tfrac{1}{2} = 0{,}1435\ \mathrm{cm}^{-1}$

und von

2). $\Delta\nu = -\,0{,}0403 \,.\, \tfrac{1}{2} - 0{,}166 \,.\, (-\tfrac{1}{2}) = 0{,}0628\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Bei der Linie 4722 Å (Fig. 4) ist nun das innere Paar der σ-Komponenten und das Paar der π-Komponenten ganz in die Zeemanfeinstruktur

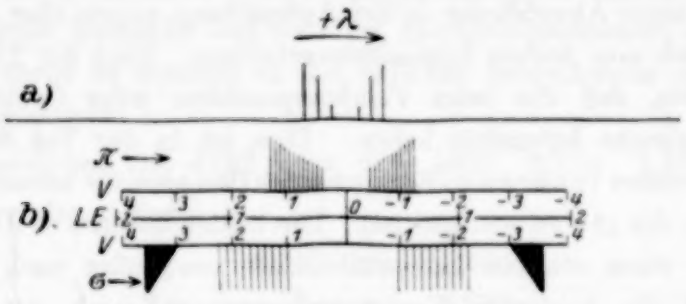


Fig. 4.

Zeemaneffekt der Linie 4722 Å in starkem Felde. a) Die Linie ohne Feld (vgl. Fig. 2). b) Die Linie im Felde ($H = 43\,340$ Gauß).

Bemerkung: Die Zeichnung ist maßstäblich, zwischen dem Bilde der π- und dem der σ-Komponenten ist eine Skala in Wellenzahlen ν und eine in Lorentz-Einheiten („LE") eingezeichnet; diese Skalen gelten auch für Bild a (Linie ohne Feld).

aufgelöst*, nämlich jede Komponente selbst wieder in 10 äquidistante Feinkomponenten, deren Abstand exakt gemessen werden konnte. Für die inneren σ-Komponenten ergibt die Messung ($H = 43\,340$ Gauß) als Feinabstand:

$$\Delta\lambda = 0{,}0314 \pm 0{,}0003\ \text{Å},$$

$$\text{demnach } \Delta\nu = \begin{cases} 0{,}141 \pm 0{,}001 \ldots \text{beobachtet} \\ 0{,}1435 \ldots\ldots\ldots \text{berechnet.} \end{cases}$$

Die Übereinstimmung ist hier also wirklich vollkommen und bildet eine Stütze sowohl für die Theorie des Paschen-Back-Effekts als für die hier gegebene Auffassung der Wismutfeinstrukturen.

Die äußeren σ-Komponenten sind dagegen nicht aufgelöst, und man kann nur ihre Totalbreite messen, jedoch wegen unsymmetrischer Inten-

* Dies gelang durch Einschalten einer Zerstreuungslinse ($f = -350$ mm) zwischen Gitter und Kamera (170 mm vor dieser) in III. Ordnung von 4722 Å; hierdurch wird die Dispersion verdoppelt und die theoretische Auflösungskraft voll erreicht. Eine eingehende Darstellung des experimentellen Teiles dieser Untersuchung sowie die vergrößerte Wiedergabe der Zeemaneffektaufnahmen folgt an anderer Stelle (B).

sitätsverteilung nicht sehr genau. Es ergab sich als Totalbreite der äußeren σ-Komponenten:

$$\Delta\nu = 0{,}520\,\text{cm}^{-1} \text{ beobachtet}$$
$$\Delta\nu = 9 \cdot 0{,}0628 = 0{,}565 \text{ berechnet.}$$

Für die π-Komponenten ist wieder der Feinabstand selbst meßbar:

$$\Delta\nu = 0{,}880\,\text{cm}^{-1} \text{ beobachtet}$$
$$\Delta\nu = 9 \cdot 0{,}1032 = 0{,}929 \text{ berechnet.}$$

Für diese Komponenten ist also die Übereinstimmung mit dem theoretischen Ergebnis nicht so vollkommen als im vorigen Fall, und die Abweichungen sind sicher größer als die Meßfehler.

Außer einer Abweichung in der Aufspaltung zeigen aber die π-Komponenten auch eine andere Intensitätsverteilung. Nach der Theorie sollte man erwarten, daß die zehn Feinkomponenten jeder Grobkomponente unter sich gleiche Intensität haben. Dies ist in der Tat der Fall bei den erstgenannten inneren σ-Komponenten (wo auch die numerische Übereinstimmung der $\Delta\nu$ so sehr gut ist). Die beiden äußeren σ-Komponenten zeigen aber einen starken Intensitätsabfall von außen nach innen und ebenso sind die beiden π-Komponentengruppen nach der Innenseite schwächer als außen.

Erklärungsmöglichkeiten für diese Abweichungen liegen nicht fern. In den oben gegebenen Betrachtungen wurde angenommen, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernmoment und Elektronenhülle exakt proportional dem Kosinus zwischen i und j ist. Die beobachteten Intervallverhältnisse der feldlosen Hyperfeinstrukturen* zeigen aber schon, daß diese Proportionalität nur angenähert gelten kann. Mithin dürfte umso mehr die Einführung des oben berechneten mittleren Kosinus zu beträchtlichen Fehlern Anlaß geben, von welchen auch die damit eng zusammenhängenden Intensitätsverhältnisse berührt werden. Es ist klar, daß dieser Einfluß dann am geringsten sein muß, wenn j parallel der Feldrichtung orientiert ist, also ($m_j = j$), weil dann der Winkel zwischen i und j gleich dem konstanten Winkel zwischen i und der Feldrichtung H ist. In der Tat rühren gerade die inneren σ-Komponenten (mit der so sehr guten Übereistimmung zwischen Berechnung und Beobachtung) von Übergängen her, bei welchen sowohl im Anfangs- wie im Endzustand j parallel der Feldrichtung ist**.

* l. c. Tabelle 3.

** Während seines Aufenthalts in Kopenhagen hat der eine von uns (S. Goudsmit) diese Fragen eingehend mit Herrn Dr. L. Pauling und Herrn Prof. N. Bohr diskutiert, welchen er verschiedene wichtige Bemerkungen verdankt.

Weitere Abweichungen können aber auch noch dadurch entstehen, daß die natürliche Termaufspaltung nicht sehr klein ist im Verhältnis zur Zeemanaufspaltung. Bei der mit unseren Hilfsmittel maximal erreichbaren Feldstärke von 43340 Gauß* hat ein normales Zeemantriplett eine Aufspaltung von 2,036 cm^{-1}, während die S. 176 eingeführte Proportionalitätskonstante a, welche die natürliche Aufspaltung mißt, für den Anfangszustand 0,166 cm^{-1} und für den Endzustand $-0{,}0403\ cm^{-1}$ ist.

Die beschriebenen Abweichungen verursachen Schwierigkeiten hinsichtlich der Bestimmung der Lage, welche die Zeemankomponenten haben würden, wenn keine Feinstruktur vorhanden wäre. Nimmt man die Mitten der gemessenen Feinkomponentengruppen hierfür an, so ist der Zeemantypus (nunmehr aus scharfen Zeemankomponenten ohne Feinstruktur bestehend zu denken) in der üblichen Schreibweise in Lorentzeinheiten ausgedrückt:

$$\text{Zeemantypus von } 4722\,\text{Å} = \pm\,(0{,}432)\quad 0{,}793\quad 1{,}652.$$

Hieraus folgen die g-Werte

$$p_2\text{:}\quad j = 1\tfrac{1}{2}\quad g = 1{,}224$$
$$2s\text{:}\quad j = \tfrac{1}{2}\quad g = 2{,}088.$$

Wegen der Unsicherheit der Mittebestimmung in den Komponenten von unsymmetrischem Intensitätsverlauf kann der Fehler in diesen g-Werten etwa $\pm 0{,}02$ betragen.

Die ultravioletten Linien des Bi waren für eine ebenso weitgehende Zeemananalyse (mittels Dispersionsvergrößerung) uns bis jetzt nicht zugänglich. Immerhin konnte an dem (unvergrößerten) Photogramm von 2989 Å (Fig. 5) eine einigermaßen zuverlässige Messung ausgeführt werden. 2989 Å entspringt dem Übergang zwischen demselben p_2-Niveau, wie die vorige Linie 4722 Å, und dem Niveau** $3d'''$. Diese Niveaus haben beide $j = 1\frac{1}{2}$, die natürliche Aufspaltung des $3d'''$-Zustandes ist aber, wie früher gezeigt wurde**, unauflösbar klein. Also können wir für das Niveau $3d'''$ in erster Näherung $a = 0$ setzen, die Feinstrukturaufspaltungen der Linie 2989 Å sowie ihrer Anomalien rühren also wesentlich nur vom p_2-Zustand her. Somit kann man voraussagen, daß ebenso wie bei der Linie 4722 Å die Übergänge zwischen dem Aufspaltungsniveau des p_2-Zustandes, für welche $m_j = +1\frac{1}{2}$ bzw. $-1\frac{1}{2}$ ist (j parallel H),

* Durch Einsetzen von Ferrokobalt-Polspitzen, für deren Beschaffung wir Herrn Prof. Dr. Strauss (Krupp-Werke) zu Danke verpflichtet sind, wurde die Feldstärke des Tübinger Weissschen Magnets von 39300 auf 43340 Gauß unter sonst etwa gleichen Umständen gesteigert.

** l. c. Tabelle 3, Nr. 13 und Fig. 3, Nr. 8.

in ihrer Lage und Feinstruktur vollkommen mit der Berechnung übereinstimmen werden.

Ein solcher Übergang ist der von $m_j = +1\frac{1}{2}$ des $3d'''$-Zustandes nach $m_j = +1\frac{1}{2}$ von p_2 (bzw. $-1\frac{1}{2}$ nach $-1\frac{1}{2}$). Man erwartet wieder, daß diese π-Komponenten in je 10 äquidistante Feinkomponenten auf-

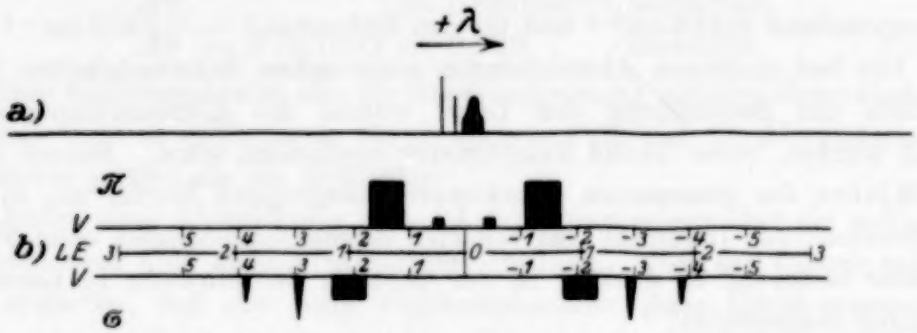


Fig. 5. Zeemaneffekt der Linie 2989 Å in starkem Felde. a) Die Linie ohne Feld. b) Die Linie im Felde ($\mathfrak{H} = 43340$ Gauß). (Siehe auch die Bemerkung zu Fig. 4.)

gespalten sind. Diese Aufspaltung rührt in erster Näherung nur von p_2 her und man erwartet daher für die Totalbreite der π-Komponenten:

$$\Delta\nu = a \,.\, 1\tfrac{1}{2} \,.\, 9 = 0{,}0403 \,.\, 1\tfrac{1}{2} \,.\, 9 = 0{,}544\,\mathrm{cm}^{-1} \text{ berechnet}$$

$$\text{während } \Delta\nu = \underline{0{,}564 \quad \text{„}} \text{ beobachtet ist.}$$

$$\text{Diff. } 0{,}020\,\mathrm{cm}^{-1}$$

Zwar sind hier die Zeemankomponenten nicht in Feinkomponenten aufgelöst, zeigen aber deutlich gleichmäßige Intensitätsverteilung und scharfe Ränder. Die Abweichung von $0{,}020\,\mathrm{cm}^{-1}$ kann sehr wohl dadurch verursacht sein, daß a' für $3d'''$ nicht vollkommen gleich Null ist; es würde dann aus dieser Abweichung folgen:

$$a' \,.\, 1\tfrac{1}{2} \,.\, 9 = 0{,}020\,\mathrm{cm}^{-1}, \quad \text{also} \quad a' = 0{,}0015,$$

was in der Tat eine unmerkbar kleine Aufspaltung in der natürlichen Hyperfeinstruktur ergeben würde.

Die σ-Komponenten, welche den Übergängen zwischen $m_j = \pm 1\frac{1}{2}$ von p_2 und $m_j = \pm\frac{1}{2}$ von $3d'''$ entspringen, sollten ebenfalls regelmäßig sein und von derselben Totalbreite $0{,}544\,\mathrm{cm}^{-1}$. Auch diese Komponenten sind bei 2989 Å nicht aufgelöst, aber randscharf und von gleichmäßiger Intensitätsverteilung, jedoch erheblich schwächer als die oben angegebenen π-Komponenten. Für die kurwelligere dieser σ-Komponenten ergibt die Messung als Breite $0{,}540\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die spiegelbildliche $0{,}585\,\mathrm{cm}^{-1}$, im Mittel 0,562 beobachtet gegenüber 0,564 berechnet.

Die übrigen Zeemankomponenten von 2989 Å sind schmal, ihre Breitemessung ist deswegen unsicher; das Aussehen spricht für symmetrische Intensitätsverteilung in jeder dieser Komponenten, was nicht unerwartet ist, weil das j des Anfangs- und Endniveaus für beide gleich, nämlich $1\frac{1}{2}$ ist, während bei 4722 Å das j für die beiden Zustände, welchen die Komponenten unsymmetrischer Intensitätsverteilung entspringen, ungleich ist. Nimmt man an, daß die Lagen der gemessenen Zeemangrobkomponenten von 2989 Å die Mitten der nicht aufgelösten Feinkomponentengruppen sind, dann bekommt man in der Tat einen durchaus verständlichen Zeemantypus; die Aufspaltung (ohne Feinstruktur) in Lorentzeinheiten ist dann nämlich:

$$\begin{array}{lllll} (-0{,}224) & (-0{,}674) & -1{,}004 & -1{,}448 & -1{,}899 \\ (+0{,}234) & (+0{,}674) & +1{,}016 & +1{,}454 & +1{,}901, \end{array}$$

hieraus folgen die g-Werte:

$$\begin{aligned} p_2 : j &= 1\tfrac{1}{2} \quad g = 1{,}226 \\ 3d''' : j &= 1\tfrac{1}{2} \quad g = 1{,}676. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit dem aus 4722 Å entnommenen g-Wert 1,224 für p_2 ist über Erwarten gut. Dies macht es wahrscheinlich, daß hier die richtige Lage der Zeemangrobkomponenten wirklich getroffen ist, und also die bei 2989 Å beachteten g-Werte weit genauer sind, als man bei der noch unvollkommenen Auflösung dieses Typus erwarten durfte.

In einer demnächst folgenden Mitteilung soll über eine ausgedehntere Zeemananalyse von Hyperfeinstrukturen des Wismuts in sehr starken und in sehr schwachen Magnetfeldern berichtet werden. Die Verbindung beider Arten von Zeemananalyse gibt die Möglichkeit, auch das magnetische Kernimpulsmoment des Wismutatoms zu bestimmen.

Für die experimentelle Untersuchung stand uns das große Gitter des Tübinger Instituts zur Verfügung, wofür wir Herrn Gerlach sehr zu Dank verpflichtet sind; auch dieses Mal hatten wir uns wesentlicher Unterstützung durch die Helmholtzgesellschaft zu erfreuen, wofür gleichfalls angelegentlichst gedankt sei.

Erneut möchte der eine von uns (S. Goudsmit) dem International Education Board, welches seinen Aufenthalt in Tübingen und in Kopenhagen ermöglicht hat, verbindlichst danken.

Über Fluoreszenz von Quecksilber-Edelgas-Banden.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1927.)

Die Arbeit geht von der Frage aus, ob Atome durch Zusammenwirken von Stoß und Einstrahlung angeregt werden können. Gleichberechtigt hiermit ist das Aufsuchen des umgekehrten Vorganges, der Aufteilung von Anregungsenergie in kinetische Energie und Ausstrahlung. Spektren mit den erwarteten Eigenschaften werden zwar am fluoreszierenden Quecksilberdampf bei Zusatz von einer Atmosphäre Helium oder Neon gefunden. Dagegen deutet bei Zusatz von Argon oder Krypton die Bandenstruktur der entsprechenden Spektren darauf hin, daß nicht der erwartete, einfache Vorgang am Atom, sondern statt dessen Molekülbildung des Edelgases mit dem angeregten Quecksilberatom eintritt. Da das Edelgas keinesfalls angeregt wird, kann nur Polarisation des Edelgasatoms im Felde des angeregten Quecksilberatoms die Ursache der Anziehung sein. Es ist denkbar, daß die für Helium und Neon beobachteten Kontinua ebenfalls Banden, also Molekül-Spektren, darstellen, die jedoch nicht aufgelöst sind. Theoretisch läßt sich demgegenüber die Möglichkeit nachweisen, daß diese Kontinua den gesuchten Vorgang am Atom darstellen. Die Quecksilber-Edelgas-Banden treten auch in Absorption auf.

I. Problemstellung. Die im folgenden mitgeteilten Versuche gehen von der Vermutung aus, daß bei Anregung und bei Auslöschung von Atomspektren ein Zusammenwirken von kinetischer Energie und Strahlung stattfinden kann, wie es Molekülspektren in den kontinuierlichen Bereichen erkennen lassen, die unter Umständen an die Konvergenzstellen von Bandengruppen anschließen.

Nach Blackett und Franck* bildet das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs, das vom äußersten Ultraviolett bis weit ins Sichtbare hineinreicht, eine Fortsetzung der von Schumann entdeckten, bis hinauf zu 1650 Å.-E. reichenden Banden. Die Besonderheit des Kontinuums liegt darin, daß das Molekül im Endzustand der Strahlung mehr Schwingungs-

---

* P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925. Hier handelt es sich um die modifizierte Deutung, die im Buch von Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 254, dargestellt ist. Für das Folgende kommt es nicht darauf an, daß diese Hypothese speziell für das kontinuierliche Wasserstoffspektrum zutrifft, wenn dies auch wahrscheinlich der Fall ist. Eine abweichende Auffassung vertritt G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 585, 1927. Wesentlich ist hier nur, daß in Emission der gleiche Typus von kontinuierlichen Spektren existiert, der in Absorption an den Halogenspektren beobachtet und wohl zweifelsfrei gedeutet ist.

energie zurückbehält, als der Dissoziationsenergie entspricht, so daß Dissoziation eintritt und die beiden Atome auch noch kinetische Energie aufnehmen. Fig. 1 zeigt einen solchen Umsatz der Anregungsenergie in Strahlung, kinetische Energie und Dissoziationsenergie, wie er beim Zerfallsleuchten eintritt. Der kontinuierliche Charakter des ausgestrahlten Spektrums ist dadurch bedingt, daß die kinetische Energie — im Gegensatz zu Schwingung und Rotation — jeden Wert annehmen kann.

Diese Hypothese von Blackett und Franck schließt nach dem Prinzip der Umkehrbarkeit alle Elementarvorgänge die Möglichkeit des folgenden Anregungsvorganges in sich: Zwei Wasserstoffatome fügen beim Zusammenstoß ihre kinetische Energie mit der Dissoziationsenergie und mit der Energie eines zufällig gleichzeitig dazu treffenden Lichtquantes zusammen und bilden ein angeregtes Molekül. Da wir die den Atomen und Molekülen innewohnenden Fähigkeiten untersuchen wollen, berührt es uns in diesem Zusammenhang nicht, ob wir im Laboratorium die Dichte des atomaren Wasserstoffs und der Strahlung so hoch steigern können, daß solche Dreierstöße — das Lichtquant sei als stoßendes Teilchen mitgezählt — mit merklicher Häufigkeit auftreten. Nicht unmöglich erscheint, daß in Sternen diese Voraussetzungen unter Umständen erfüllt sind.

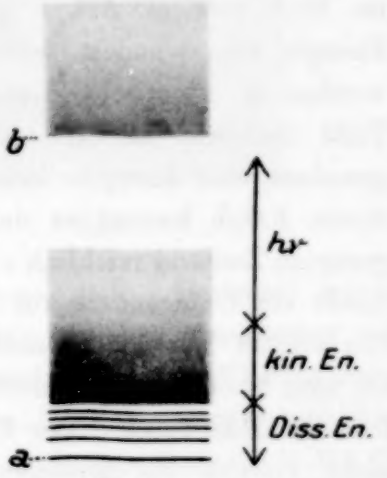


Fig. 1.

Ein solches Zusammenwirken mehrerer Energiequellen ist nichts Neues. Beim Stoß zweiter Art, z. B. bei der Anregung von Thalliumatomen durch Zusammenstoß mit angeregten Quecksilberatomen, wird die Anregungsenergie des Quecksilbers zum Teil in Anregungsenergie des Thalliums, zum anderen Teile in kinetische Energie verwandelt. Die Umkehrung dieses Vorganges führte Cario und Franck* zu dem Schluß, den sie auch experimentell bestätigten, daß Anregungsenergie des Quecksilbers mit kinetischer Energie zusammenwirken kann, um im Stoß zweiter Art einen höher angeregten Zustand des anderen Atoms herbeizuführen. Demgegenüber liegt das Besondere an der oben beschriebenen Entstehung eines angeregten Wasserstoffmoleküls darin, daß kinetische Energie

* G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

und Strahlung zusammenwirken, also zwei Energiearten, deren jede einem kontinuierlichen Bereich angehört*.

Kann auch bei Atomen Anregung durch das Zusammenwirken von kinetischer Energie und Strahlung stattfinden? Kann z. B. das Quecksilberatom, das entweder durch Einstrahlung der Linie 2537 oder durch Elektronenstoß von 4,9 Volt anzuregen ist, statt dessen auch durch das Zusammenwirken eines langsameren Elektrons und eines Lichtquantes kleinerer Energie angeregt werden? Es ist wohl aussichtslos, diese Frage unmittelbar durch den Versuch zu beantworten, weil wir vermutlich nicht imstande sind, eine so hohe Stromdichte und Strahlungsdichte herzustellen, daß dieser Anregungsvorgang mit hinreichender Häufigkeit eintritt.

Diese experimentelle Schwierigkeit wird überwunden, wenn wir wieder das Prinzip heranziehen, daß der Nachweis des umgekehrten Elementarvorganges gleichwertig ist: Kann die Anregungsenergie des Atoms, von der bisher bekannt ist, daß sie entweder in Strahlung oder — im Stoß zweiter Art z. B. mit einem Edelgasatom — in kinetische Energie umgewandelt wird, im einzelnen Elementarvorgang aufgeteilt werden in kinetische Energie und Strahlung? Mit anderen Worten: Tritt vielleicht an Stelle der Auslöschung beim Zusammenstoß im allgemeinen eine Energieminderung der Strahlung ein? Zur Beantwortung dieser Frage kommt es darauf an, Atome in einem gut definierten angeregten Zustand reichlich mit fremden Atomen zusammenstoßen zu lassen, damit sie Gelegenheit zur Aufteilung ihrer Anregungsenergie erhalten. Ein solcher Versuch ist ausführbar mit einer ähnlichen Anordnung, wie sie zum Nachweis der Auslöschung von Resonanzstrahlung durch Zusatz fremder Gase dient. Der Gaszusatz wird, wenn die Vermutung zutrifft, nicht einfach die Resonanzlinie auslöschen, sondern statt dessen ein kontinuierliches Spektrum hervorrufen, das nach langen Wellen an die Resonanzlinie anschließt. Auch einen kurzen „antistokesschen" Bereich, also einen nach kurzen Wellen anschließenden Bereich, könnte dies Kontinuum aufweisen; denn wenn wir für möglich halten, daß das ausgestrahlte $h\nu$ verkleinert wird auf Kosten von kinetischer Energie, müssen wir mit dem gleichen Recht die Frage untersuchen, ob die kinetische Energie beim Zusammenstoß mithelfen kann, daß ein größeres $h\nu$ ausgestrahlt wird. Dieser antistokessche Bereich des Kontinuums könnte bei Zimmer-

* M. Born und J. Franck (ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925) erörtern solche Fälle des Zusammenwirkens beider Energiearten.

temperatur keinesfalls wesentlich weiter über die Resonanzlinie nach höheren Frequenzen hinausreichen als 270 cm^{-1}, entsprechend der mittleren Energie des Zusammenstoßes von $^1/_{30}$ Volt.

Gelingt es, durch die Beobachtung dieses Kontinuums beiderseits der Resonanzlinie die Aufteilung der Anregungsenergie in kinetische Energie und Strahlung nachzuweisen, so ist das gleichwertig dem Nachweis des umgekehrten Vorgangs, das ist der Anregung von Atomen durch das Zusammenwirken von Stoß und Strahlung.

II. Beobachtung der Spektren in der Mischung Quecksilber–Edelgas. Das erwartete Spektrum wurde mit derselben Versuchsanordnung gesucht, mit der die Auslöschung von Quecksilberresonanzstrahlung durch Zusatz fremder Gase zu beobachten ist. Ein Quarzrohr mit ebenem Fenster enthielt Quecksilberdampf, bei den meisten Versuchen mit einem Dampfdruck entsprechend Zimmertemperatur. Hinzugefügt

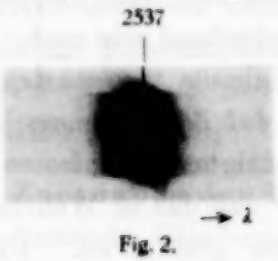


Fig. 2.

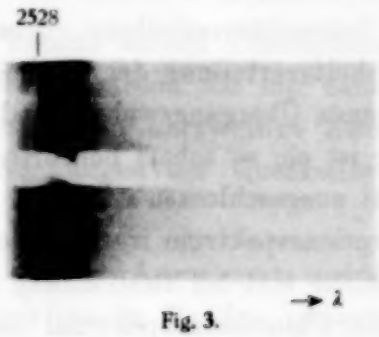


Fig. 3.

wurde das Fremdgas meist von Atmosphärendruck. Bestrahlt wurde mit dem Licht der Quecksilberlampe in der üblichen Anordnung mit Kühlung und Magnetfeld. Das Spektrum wurde mit einem Hilger-Quarzspektrographen mittlerer Größe, oder einem Fueß-Quarzspektrographen photographiert. Die Belichtungszeiten sind wesentlich länger, als für die Beobachtung der reinen Resonanzlinie erforderlich ist.

Wird Helium von Atmosphärendruck zum Quecksilberdampf zugesetzt, so entsteht ein Fluoreszenzspektrum mit ganz den erwarteten Eigentümlichkeiten (Fig. 2*). Neben der Resonanzlinie 2537, die überragende Intensität besitzt, erscheint ein kontinuierliches Spektrum, das

* Alle Spektren 4fach vergrößert. Ein schmales, quer über den Spalt gelegtes Papierstück, das in den Spektren 3 und 4 als heller Querstreifen erscheint, erleichtert die Beobachtung des nach langen Wellen abklingenden Kontinuums. Eine scharfe Linie, auf der langwelligen Seite dicht neben der überbelichteten Resonanzlinie 2537 liegend, rührt von einer unvermeidlichen Reflexion im Innern des Spektrographen her, gehört also nicht zum Spektrum.

nach beiden Seiten allmählich abklingt. Nach langen Wellen ist es bis 2570, nach kurzen bis 2519 Å.-E. zu verfolgen. Die Frequenzdifferenz zwischen dem kurzwelligen Ende und der Resonanzlinie entspricht einem Betrage, der bei Zimmertemperatur sehr wohl als kinetische Energie auftreten kann (0,04 Volt).

Für Neon als Zusatzgas erscheint ein Kontinuum von ganz dem gleichen Aussehen.

Etwas anders ist das Aussehen des Spektrums bei Argon-Zusatz. Hierbei läßt sich das Kontinuum etwa bis 2645 nach langen Wellen verfolgen. Auffallend und für die Deutung wesentlich ist ein deutliches Intensitätsminimum bei 2528 (Fig. 3; auch die scharfe Kante bei 2530 fällt auf). Dies gibt dem Spektrum das Aussehen einer nicht ganz aufgelösten Bande. Diese Beobachtung ist nicht erklärbar auf Grund der Theorie, von der ausgegangen wurde, die ein Kontinuum mit stetiger Intensitätsverteilung erwarten läßt. Zwar läßt sich nichts Bestimmtes über die Intensitätsverteilung vorhersagen, weil hierfür neben der Geschwindigkeitsverteilung der stoßenden Teilchen auch noch die dem Atom innewohnende Übergangswahrscheinlichkeit maßgebend sein muß. Keinesfalls aber ist ein so scharf hervortretendes Minimum zu erwarten.

Nicht ausgeschlossen erscheint zunächst, daß das Minimum lediglich als Absorptionsspektrum irgend einer Verunreinigung aufzufassen ist, die sich vielleicht erst bei Bestrahlung bildet, so daß das in Wahrheit kontinuierliche Fluoreszenzspektrum nur scheinbar gestört ist. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde das Absorptionsspektrum der gleichen Gasmischung unter den gleichen Bedingungen wie im Fluoreszenzversuch aufgenommen. Das Quarzrohr, an beiden Enden mit Planscheiben abgeschlossen, wurde quer zur Achse ganz wie beim Resonanzversuch mit der Quecksilberlampe bestrahlt. Längs der Achse des Rohres wurde das intensive kontinuierliche Licht des positiven Kraters eines Kohlelichtbogens auf den Spalt des Spektrographen geschickt. Dies Lichtbogenkontinuum war viel intensiver als die von der Quecksilberlampe angeregte Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum zeigte keine Spur des Minimums bei 2528. Dies Minimum kommt also nicht nachträglich durch Absorption zustande, sondern gehört von vornherein dem Fluoreszenzspektrum von Quecksilberdampf mit reichlichem Argonzusatz an.

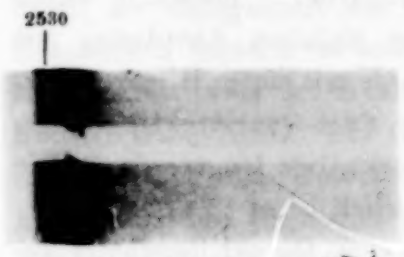


Fig. 4.

Bei Zusatz von Krypton liegt auf der kurzwelligen Seite der Resonanzlinie ein Minimum bei 2530 Å.-E. und ein zweites, allerdings nicht so sicher erkennbares bei 2534 (Fig. 4)*. Noch sicherer ist damit die Natur dieses Spektrums als Bandenspektrum nachgewiesen. Bei Kr-Zusatz läßt sich der kontinuierliche Ausläufer besonders weit, etwa bis 2900, nach langen Wellen verfolgen.

Über das Auftreten von Quecksilberbanden bei Edelgaszusatz wird später berichtet werden.

Zusatz von Stickstoff bringt merklich dieselben Kontinua hervor wie Helium oder Neon.

Wasserstoff und Sauerstoff (15 mm H_2 bzw. 500 mm O_2), die im Gegensatz zu den bisher verwendeten Gasen die Resonanzstrahlung besonders wirksam auslöschen, bringen keine Spur der beschriebenen Banden oder Kontinua hervor.

Quecksilberdampf von hohem Druck, nahezu Atmosphärendruck, gibt in Fluoreszenz ein kontinuierliches Spektrum, das nur nach langen Wellen an die Resonanzlinie anschließt. Der kurzwellige Zweig fehlt ganz. Dies Spektrum ist bei Untersuchungen der Quecksilberbanden schon vielfach beschrieben**.

III. Zuordnung der Spektren. Die für Argonzusatz und Kryptonzusatz auftretende Gliederung der Spektren in Banden zwingt zu der Auffassung, daß die beschriebenen Spektren nicht reine Kontinua sind, also nicht einfach den erwarteten Vorgang am angeregten Atom — Aufteilung der Anregungsenergie in kinetische Energie und Strahlung — anzeigen, daß vielmehr Molekülbildung eine Rolle spielt.

Die Anregung durch Einstrahlung von 2537 trifft jedenfalls nicht irgend ein im Normalzustand vorhandenes Molekül, sondern Quecksilberatome; denn wenn im Quecksilberlichtbogen, der die Fluoreszenz erregt, der Kern der Linie 2537 durch Selbstumkehr beseitigt wird (Fortlassen von Kühlung und Magnetfeld), so verschwinden die Spektren. Es ist aber nicht denkbar, daß irgend ein Molekül mit derselben Schärfe wie das Quecksilberatom ausschließlich auf den Kern der Linie 2537 anspricht.

---

* Möglicher Fehler 1 Å.-E. Daß die Minima 2528 des Ar und 2530 des Kr nicht zusammenfallen, tritt hervor, wenn die beiden Aufnahmen zur Deckung gebracht werden.

** Literatur siehe F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927, und Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **114**, 620, 1927.

Die Bildung von Molekülen Hg A und Hg Kr steht im Widerspruch mit der chemischen Trägheit der Edelgase. Insbesondere würde man für eine solche Molekülbildung — entsprechend der am Bandenspektrum erkannten Bildung von He_2 — zunächst Anregung der Edelgasatome voraussetzen. Zur Anregung des Ar oder Kr (Anregungsenergie 11,5 bzw. 9,8 Volt) reicht aber die im beschriebenen Fluoreszenzversuch zugeführte Energie von 4,9 Volt nicht im entferntesten aus. Wohl aber sind in der Gegend 2537 Å.-E. Banden des Quecksilbermoleküls Hg_2 bekannt. Dies führt auf die Frage, ob vielleicht der Gaszusatz lediglich das Zustandekommen von Hg_2-Molekülen begünstigt.

Eine Reihe von Gründen spricht gegen die Zuordnung der Spektren zu Quecksilbermolekülen:

1. In den mannigfach untersuchten Quecksilberbanden ist nie der nach kurzen Wellen an 2537 anschließende Zweig beobachtet.

2. Der charakteristische Unterschied in der Lage der Minima bei Argon und Krypton deutet darauf hin, daß das Fremdgas nicht lediglich die Intensitätsverteilung einer anderweit vorhandenen Bande modifiziert.

3. Die Druckverhältnisse ($^1/_{1000}$ mm, bei einigen Versuchen sogar $^1/_{5000}$ mm Hg, 760 mm Edelgas) machen die Reaktion des angeregten Hg-Atoms mit einem unangeregten unwahrscheinlich, wenn allerdings auch die Einwirkung gleicher Atome aufeinander in anderen Versuchen mit überraschend großem Wirkungsquerschnitt auftritt *.

4. Da diese Gründe immerhin keine sichere Ausschließung der Moleküle Hg_2 ermöglichen, wurde die Entscheidung in der folgenden Beobachtung gesucht: Besteht der Vorgang in der Anregung des Quecksilberatoms und einem darauf folgenden Zusammenstoß mit Fremdgas, so wird die Intensität des Spektrums einfach proportional dem Quecksilberpartialdruck sein. Ist dagegen nach der Anregung des Hg-Atoms die Reaktion mit einem anderen Hg-Atom notwendig, so wird die Intensität proportional dem Quadrat des Quecksilberpartialdruckes sein, weil die Wahrscheinlichkeit der Anregung und die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion als Faktoren eingehen. Untersucht wurde deshalb die Abhängigkeit der Intensität des Spektrums vom Partialdruck des Quecksilbers. Der Druck wurde im Verhältnis 1 : 5 herabgesetzt (entsprechend Temperaturen des Rohres von 17,2 bzw. 0° C). Zu beobachten

---

* Z. B. G. L. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926; P. D. Foote, Phys. Rev. **29**, 609, 1927; W. Orthmann u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 160, 1927.

war, ob die Intensität des Spektrums auf den 5. oder den 25. Teil abnimmt. Da es technisch zweckmäßig ist, gleiche Schwärzungen auf der Platte miteinander zu vergleichen, wurde die stärkere Intensität (entsprechend 17,2° C) durch eine Siebblende auf $^1/_5$ geschwächt, so daß für die Messung die einfache Aufgabe übrig blieb, zu beobachten, ob hiernach die schwache Fluoreszenzintensität die gleiche Schwärzung bewirkt wie die starke oder eine wesentlich kleinere. Allerdings macht sich eine nicht unerhebliche Fehlerquelle geltend. Um der Belichtungsdauer willen mußten weite Strahlenbündel, etwa von der in Fig. 5 gezeichneten Öffnung, verwandt werden. Es läßt sich hierbei nicht vermeiden, daß die erregende Strahlung auf ihrem Wege innerhalb des Dampfes durch Absorption Intensität einbüßt; und zwar sinkt die Intensität der erregenden Strahlung, also des Kernes der Linie 2537, in Quecksilberdampf von Zimmertemperatur nach etwa 5 mm Weglänge auf die Hälfte*. Dieser Verlust ist bei hohem Druck viel stärker als bei niederem. In der benutzten Anordnung könnte er wohl höchstens den Faktor 2 zwischen den Intensitäten der beiden Aufnahmen bewirken. Die Aufnahmen** zeigten deutlich eine Bevorzugung der bei niederem Druck hergestellten Belichtung, offenbar herrührend von dieser Fehlerquelle. Keinesfalls tritt die Benachteiligung ein, die bei quadratischer Druckabhängigkeit die Intensität auf den fünften Teil herabsetzen, also auf alle Fälle die Wirkung der Fehlerquelle weit überwiegen würde. Diese Beobachtung spricht gegen die Zuordnung der Spektren zu Molekülen Hg_2.

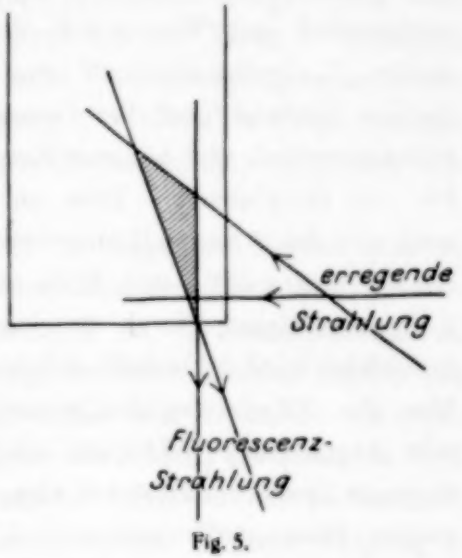


Fig. 5.

Für eine solche Zuordnung bleibt noch eine allerdings recht künstliche Annahme übrig, wenn die lange Lebensdauer des metastabilen Zustandes zu Hilfe genommen wird. Das durch Einstrahlung angeregte

* A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 941, 1914.

** Da die geringen Druckunterschiede des Hg-Dampfes sich bei 1 Atmosphäre Fremddruck, falls flüssiges Metall noch an der Wand haftet, wohl nur sehr langsam ausgleichen, wurde der Druckausgleich durch geeignetes Erhitzen und Kühlen herbeigeführt.

Quecksilberatom kann, wie bekannt, durch Zusammenstoß mit Edelgas oder Stickstoff in den niederen metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ überführt werden. Dieser kann sehr zahlreiche Zusammenstöße mit Edelgasatomen überstehen. Deshalb könnte er wohl im Laufe seiner langen Lebensdauer mit einem anderen Quecksilberatom trotz der ungünstigen Druckverhältnisse ein Molekül Hg_2 bilden. Falls dann dies durch Temperaturzusammenstoß wieder in den höheren Anregungszustand, der dem Atomzustand $2\,^3P_1$ entspricht, hinaufgebracht wird, könnte die Ausstrahlung einer um 2537 liegenden Quecksilberbande folgen.

Einen Gegenbeweis gegen diese Zuordnung entnehmen wir Versuchen mit Wasserstoffzusatz. Der metastabile Zustand $2\,^3P_0$ hat mit dem benachbarten instabilen die Eigentümlichkeit gemeinsam, beim Zusammenstoß mit Wasserstoff die gesamte Anregungsenergie mit sehr großer Wahrscheinlichkeit strahlungslos abzugeben. Für den metastabilen Zustand führt dies vermöge seiner größeren Lebensdauer zu einer außerordentlich viel höheren Empfindlichkeit gegen Wasserstoffzusatz als für den instabilen*. Dem entspricht die Beobachtung Dorgelos**, nach der das Absorptionsvermögen von angeregtem Quecksilberdampf für die Linien 5461 und 4046, die an die metastabilen Terme $2\,^3P_2$ bzw. $2\,^3P_0$ anschließen, durch den Zusatz einer Spur Wasserstoff vollständig vernichtet wird. Deshalb führt der folgende Versuch zu einer Aussage über die Mitwirkung des metastabilen Zustandes: In Quecksilberdampf mit Argonzusatz (570 mm) wird das fragliche, in der Gegend 2537 liegende Spektrum zunächst ohne Wasserstoffzusatz, sodann mit dem geringen Wasserstoffzusatz von 0,2 mm beobachtet. Dies ist nach der Messung von Stuart*** der „Halbwertsdruck" des Wasserstoffs für die Schwächung der reinen Resonanzstrahlung. Bei der Aufnahme ohne Wasserstoffzusatz wurde statt dessen die Intensität durch eine Sieblende auf die Hälfte herabgesetzt. Wenn lediglich der instabile Zustand bei der Ausstrahlung des untersuchten Kontinuums mitwirkt, sollten beide Aufnahmen gleiche Schwärzung zeigen. Wenn dagegen der metastabile Zustand mitwirkt, sollte das Kontinuum durch den

* E. Meyer, ZS. f. Phys. **37**, 639, 1926.

** H. B. Dorgelo, Physica **5**, 436, 1925.

*** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925. Stuarts Messung ist auf diesen Fall trotz des hohen Stickstoffdruckes anwendbar, da nach Cario und Franck (ebenda **37**, 619, 1926) bei Zimmertemperatur die auslöschende Wirkung der Partialdrucke rein additiv ist. Die von Stuart verwandte Methode der sekundären Resonanz ist hier unnötig, da die Linienbreite durch den geringen Wasserstoffzusatz zu dem hohen Argondruck nicht verändert wird.

Wasserstoffzusatz sehr stark geschwächt werden. Beobachtet wird in einer Gruppe von vier Aufnahmen keine wesentliche Benachteiligung der mit Wasserstoffzusatz hergestellten Belichtungen. Hieraus folgt, daß der metastabile Zustand keine Rolle bei der Ausstrahlung des Spektrums spielt. Da die Bildung von Molekülen Hg_2 ohne seine Mitwirkung durch die vorhergehenden Versuche ausgeschlossen ist, kann es sich bei dem fraglichen Spektrum nicht um eine Bande des Quecksilbermoleküls handeln.

Daß die Spektren von einer Verbindung des Quecksilbers mit irgend einer Verunreinigung herrühren, kann nicht angenommen werden. Zunächst spricht hiergegen die volle Intensität der Spektren bei Verwendung von besonders gereinigtem Argon (99,8 % Ar, 0,2 % N_2). Vor allem wäre die Abhängigkeit der Bandenstruktur von der Natur des Edelgases nicht verständlich, wenn das Spektrum einer Verunreinigung zugeschrieben wird. H_2 und O_2, die als Verunreinigung vor allem in Frage kommen, bewirken außerdem nur Auslöschung der Resonanzlinie, nicht aber Ausstrahlung der beobachteten Spektren*.

Deshalb führen die Beobachtungen zu folgendem Schluß über die Entstehung der Spektren: Durch Einstrahlung der Linie 2537 werden Quecksilberatome angeregt. Diese werden durch Zusammenstoß mit Edelgas oder Stickstoff zur Ausstrahlung der beschriebenen Banden oder der Kontinua veranlaßt. Daß Zusammenstöße mit Argon oder Krypton trotz der chemischen Trägheit der Edelgase zur Bildung der Moleküle HgAr bzw. HgKr führen können, muß nunmehr wohl aus der beobachteten Bandenstruktur der Spektren geschlossen werden. Dieser Vorgang ist also immerhin verwandt mit dem, dessen Nachweis wir suchen. Der Unterschied liegt darin, daß das beim Stoß zustande kommende Gebilde Moleküleigenschaften besitzt. Die Beobachtungen lassen ungewiß, ob neben diesen Banden die erwarteten Kontinua auftreten, ob also neben der Molekülbildung der einfache Stoßvorgang zwischen Atomen — Aufteilung der Anregungsenergie in Strahlung und kinetische Energie — vorkommt; denn selbst im Falle der Beobachtung eines Kontinuums (He, Ne, N_2) bleibt die Möglichkeit offen, daß eine nicht aufgelöste Bande vorliegt.

IV. Theoretisches. Unerwartet ist die Bildung der Moleküle HgAr und HgKr vor allem deshalb, weil dem Quecksilber durch Ein-

* Niemals trat die von Wood (Phil. Mag. (7) **4**, 467, 1927) beschriebene Trübung des Quarzrohres auf, die er dem Zerfall von Hahnfettdampf zuschreibt.

strahlung der Linie 2537 nur die Energie 4,9 Volt zugeführt wird, die keinesfalls zur Anregung der Edelgasatome hinreicht. Hier kann die Molekülbildung wohl nur auf der Polarisierbarkeit der Edelgase beruhen, also auf dem elektrischen Moment, das ihre Atome im elektrischen Felde der angeregten Quecksilberatome annehmen, und das dann die Anziehungskraft bewirkt.

Nur für den angeregten Zustand deuten die Beobachtungen auf Molekülbildung hin. Für den Normalzustand des Quecksilbers braucht deshalb keine Molekülbildung mit dem Edelgas angenommen zu werden. Im Termschema (Fig. 1) braucht also der Normalzustand dieses Moleküls keine Reihe von Kernschwingungsquanten zu besitzen. Er stellt dann lediglich die Energie des getrennten, ruhenden Atompaares dar. Trotzdem hat es Sinn, von einem zu diesem Normalzustand gehörenden kontinuierlichen Bereich zu sprechen, der das Paar mit relativer kinetischer Energie darstellt. Jeder Übergang in den Normalzustand ist, wenn ein solches Schema gilt, mit Zerfall verbunden.

Es liegt zunächst nahe, nach Analogie auch die bei Zusatz von He oder Ne beobachteten Spektren trotz ihres kontinuierlichen Aussehens als Banden aufzufassen, deren Besonderheit nur darin liegt, daß die Auflösung von Kernschwingungsquanten nicht gelingt. Andererseits deutet die am Eingang der Arbeit dargestellte Analogie mit den kontinuierlichen Spektren, die an die Konvergenzstelle von Banden anschließen, darauf hin, daß auch am Atom die einfache Aufteilung der Anregungsenergie in kinetische Energie und Ausstrahlung auftreten kann. Im folgenden wird die Frage erörtert, ob trotz des Auftretens der Bandenstruktur für Ar und Kr die Beobachtungen die Annahme zulassen, daß außer der Molekülbildung auch der gesuchte atomare Vorgang, insbesondere bei He und Ne, eine Rolle spielt.

Wenn die Existenz von Molekülen Hg Ar und Hg Kr aus den Spektren gefolgert wird, so folgt damit keineswegs nach Stetigkeit auch die Existenz der Moleküle Hg Ne und Hg He. Zu folgern ist vielmehr nur, daß auch bei Ne und He das Hg' eine durch Polarisation entstehende Anziehung ausübt. Nach Born und Heisenberg ist die Polarisation für He und Ne viel kleiner als für Ar und Kr. Die Werte der elektrischen Momente im Felde 1 sind, bezogen auf Krypton = 1: He 0,082, Ne 0,116, Ar 0,66, Kr 1. Sehr wohl ist also denkbar, daß in jeder Lage der Atome zueinander die abstoßenden Kräfte das Übergewicht über diese Anziehung haben, so daß Molekülbildung zwischen Hg' und Ne bzw. He

nicht eintreten kann. Dann könnten die Spektren nur die erwarteten Atomspektren sein*.

Aber auch bei Atompaaren, deren Zusammenstoß zur Molekülbildung führen kann, ist deshalb der reine Vorgang im Atom — die zur Aussendung des Kontinuums führende Aufteilung der Anregungsenergie — keineswegs ausgeschlossen. Denn nach den Ergebnissen, die Heitler und London** auf Grund der Quantenmechanik gewannen, ist auch bei chemisch reagierenden Atomen immer nur ein Bruchteil aller Zusammenstöße günstig zur Molekülbildung, so daß ein Rest von Zusammenstößen übrigbleibt, der für den betrachteten Vorgang am Atom in Frage kommt.

Ein anderer, vielleicht noch stärkerer Beweisgrund führt zum gleichen Ergebnis: Nach Born und Franck*** ist Molekülbildung zwischen zwei zusammenstoßenden neutralen Atomen im allgemeinen nicht möglich, da Impuls- und Energievorrat dieser Atome sehr wahrscheinlich nicht zu einem gequantelten Zustand des Moleküls führen. Nur ein Dreierstoß ermöglicht die Bildung des gequantelten Moleküls. Dagegen für die besprochene Aufteilung der Anregungsenergie des Atoms genügt offenbar der Zweierstoß, da im Endzustand zwei getrennte Atome sowie das Lichtquant zur Aufnahme von Impuls und Energie zur Verfügung stehen. Deshalb kann nur ein sehr kleiner Bruchteil aller Zusammenstöße Molekülbildung bewirken, so daß erst recht sehr zahlreiche Zusammenstöße für den atomaren Vorgang in Frage kommen.

---

* Parallel mit der Fähigkeit zur Bandenstrahlung, vermutlich durch die gleichen Kräfte bedingt, scheint die Fähigkeit zur Hydratbildung zu gehen. Auch dabei tritt keinesfalls Anregung des Edelgasatoms ein. Für Argon und die schwereren Edelgase gilt Hydratbildung seit langem als nachgewiesen (P. Villard, C. R. **123**, 377, 1896. Weitere Literatur s. G. Tammann, ZS. f. Elektrochem. **33**, 425, 1927). Dagegen für He und Ne sind die entsprechenden Erscheinungen in viel geringerem Ausmaß erst neuerdings von S. Valentiner beobachtet (ZS. f. Phys. **42**, 253, 1927).

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Heitler trifft zwar das Ergebnis, daß die Molekülbildung für Helium ausgeschlossen ist, nicht nur Moleküle He_2, sondern auch andere Heliumverbindungen. Dies gilt jedoch nur in einer Näherung, in der die Polarisierbarkeit nicht in Rechnung gezogen ist. Siehe auch F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

*** M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925. Die Hypothese der Quasimoleküle wurde später von Franck und Jordan (Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 304), als nicht durch die Beobachtung gefordert, abgelehnt. Immerhin ist sie nicht als falsch nachgewiesen, so daß vielleicht unter Umständen die Bildung nicht vollständig gequantelter Moleküle aus zwei Atomen ohne Dreierstoß auftritt. Dann ist die oben ausgesprochene Schlußfolgerung hinfällig.

Die theoretische Erörterung zeigt die Möglichkeit, daß die neben den Banden beobachteten Kontinua von dem erwarteten Vorgang, der Aufteilung der Anregungsenergie des Atoms in kinetische Energie und Strahlung, herrühren. Ein positiver Beweis hierfür kann jedoch nicht erbracht werden, da immerhin die andere Möglichkeit offen bleibt, daß diese Kontinua eine nicht vollständig aufgelöste Bandenstrahlung darstellen.

V. Absorptionsspektren. Die Frage liegt nahe, ob der untere Zustand der besprochenen Bandenstrahlung im unerregten Gas vorhanden ist, ob also die Banden in Absorption auftreten. Also das Auftreten des ganzen Spektrums wird in Quecksilberdampf von hohem Druck mit zugesetztem Edelgas in Absorption gesucht, im Gegensatz zu dem oben S. 188 besprochenen Versuch, der nur prüfen soll, ob das im Fluoreszenzspektrum, also bei niederem Quecksilberdruck, bei 2528 beobachtete Minimum auf Bandenstruktur oder auf einen überlagerten Absorptionsvorgang schließen läßt.

Für den Absorptionsversuch wurde eine Mischung von etwa 1200 mm Argon mit Quecksilber von 32 bis 670 mm Druck, entsprechend Tem-

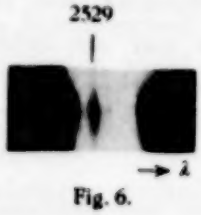


Fig. 6.

peraturen von 220 bis 350° C, in einem Quarzgefäß von 8 cm Länge verwendet. Als kontinuierliche Lichtquelle diente der positive Krater des Kohlelichtbogens. Vor den Spalt des Spektrographen wurde ein Chlorfilter* gesetzt, das Überstrahlung durch langwelliges, diffuses Licht verhinderte.

Die in Fluoreszenz beobachtete Bande tritt auch in Absorption auf, insbesondere auch das in der Mischung Argon–Quecksilber beobachtete Minimum. Und zwar werden Minima der Absorption (dunkle Bereiche der Platte) bei 2529 und 2534 Å.-E. gemessen (Fig. 6). Natürlich überlagert sich unvermeidlich das bekannte Absorptionsspektrum des reinen Quecksilberdampfes. Dies wurde zum Vergleich bei demselben Druck mit dem gleichen Apparat aufgenommen. Es endigt auf der kurzwelligen Seite recht schroff bei 2536. Die darüber hinausreichende Absorption

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **29**, 328, 1924.

ist also durch den Argonzusatz bewirkt. Jedoch braucht das Minimum bei 2534 nicht dem zweiten Minimum zu entsprechen, das in HgKr an derselben Stelle in Fluoreszenz auftritt. Statt dessen kann in diesem Absorptionsversuch sehr wohl die langwellige Seite dieses Minimums durch reine Quecksilberabsorption zustande kommen, das Minimum also vorgetäuscht sein. Offenbar handelt es sich in der Mischung Quecksilber-Argon um die gleiche Erscheinung, die neuerdings in der Mischung Quecksilber–Stickstoff von Moore* beobachtet ist. Wie im Fluoreszenzversuch muß auch hier das gut definierte Minimum bei 2529 als Andeutung einer Bandenstruktur aufgefaßt werden.

Die Deutung kann wohl nur analog von Houtermans** Deutung der Quecksilber-Absorptionsbanden sein: Ein Quecksilber- und ein Argonatom absorbieren im Augenblick des Zusammenstoßes ein Lichtquant. So entsteht ein angeregtes Molekül HgAr. Im angeregten Zustand sind Kernschwingungsquanten auflösbar. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quecksilberatom gerade ein Argonatom in solcher Nähe hat, daß beide gemeinsam absorbieren, ist nicht allzu klein. Bei den Verhältnissen des Versuchs ist für etwa $^1/_{150}$ aller Hg-Atome die Bedingung erfüllt, daß ein Ar-Atom bis auf seinen gaskinetisch bekannten Durchmesser dem Hg-Atom nahe ist.

Wir versuchen, auf diese Beobachtung Francks Methode der optischen Bestimmung von Dissoziationsarbeiten*** anzuwenden. Die Dissoziation eines energiereichen Moleküls (Konvergenzstelle *b* der Fig. 1, S. 185) muß zu Atomen in bestimmten Quantenzuständen führen. Dasselbe Endprodukt kann durch Dissoziation des Moleküls im Normalzustand und darauf folgende Anregung des einen Atoms erreicht werden. Die Energiedifferenz *a b* der Fig. 1 hat also die Bedeutung: Dissoziationsarbeit des Normalzustandes + Anregungsenergie des einen Atoms. Beim beschriebenen Absorptionsspektrum der Mischung Quecksilber–Argon kann zwar von einer Konvergenzstelle der Kernschwingungsquanten im angeregten Zustand oder einem wahren Abreißen des Bandenzuges, wie es

---

* H. R. Moore, Science **66**, 543, 1927, vgl. auch R. W. Wood, Astrophys. Journ. **26**, 41, 1907. In der vorliegenden Arbeit sind ausnahmsweise in Emission und Absorption die Minima gemessen, weil sie am besten definiert sind. Moores Messung einer Absorptionsbande bei 2528 in der Mischung Quecksilber–Stickstoff bezieht sich jedenfalls auf das Maximum der Absorption. Diese Mischung zeigt also wiederum ein anderes Absorptionsspektrum als HgAr bzw. HgKr.

** F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 152, 1927.

*** J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; zusammenfassende Darstellung: H. Sponer, Ergebn. d. exakten Naturwissensch. **6**, 75, 1927.

zur Festlegung der Dissoziationsarbeit beobachtet werden muß, nicht die Rede sein. Immerhin zeigt das Spektrum eine Bande von höherer Frequenz als die Frequenz der Resonanzlinie des Atoms. Dies genügt schon bei formaler Anwendung der Theorie für die Feststellung, daß auch der Normalzustand des Moleküls HgAr eine von Null verschiedene Dissoziationsarbeit besitzt.

Bei der Deutung der Fluoreszenzbande (S. 193) ist demgegenüber die Vermutung ausgesprochen, daß das Hg-Atom zwar im angeregten Zustand vermöge seines elektrischen Feldes ein Edelgasatom polarisieren und so an sich binden kann. Das aber wäre eine wesentliche neue Folgerung, daß auch der Normalzustand des Hg-Atoms diese Kraft besitzt. Einleuchtend ist diese Behauptung keineswegs, da in diesem Normalzustand nach dem Bohrschen, von Stoner verbesserten Schema des periodischen Systems* die Elektronen eine abgeschlossene Gruppe bilden.

Deshalb sei darauf hingewiesen, daß die Franckschе optische Methode nur in einer Annäherung zutrifft, deren Ungenauigkeit gerade in diesem Falle stark zur Geltung kommen kann. In der optischen Methode handelt es sich lediglich um die Konvergenz von Kernschwingungsquanten, also um die einleuchtende Annahme, daß die Dissoziationsarbeit die Grenze bildet für die Kernschwingungsenergie, die ein Molekül äußersten Falles aufnehmen kann. Berücksichtigt wird nicht, daß das Molekül auch Rotationsenergie besitzt, und daß diese unter Umständen für sich allein den Betrag der Dissoziationsarbeit um ein Mehrfaches übersteigen kann. Deshalb ist Francks Methode ohne weiteres auf die Banden des Jodmoleküls anwendbar, in denen die Nullinie nahe der Kante liegt. Und bei großen Werten der Dissoziationsarbeit wird ganz allgemein die Rotationsenergie, die vor dem Absorptionsvorgang ihren kleinen, durch die Wärmebewegung bestimmten Wert besitzt, und die sich im Absorptionsvorgang nicht beliebig verändern kann, keine wesentliche Rolle spielen**. Anders liegt der Fall beim Molekül HgAr. Hier braucht die Dissoziationsarbeit, den beobachteten Fluoreszenzbanden nach zu urteilen, nicht größer zu sein als die mittlere Energie der Wärmebewegung. Andererseits hat hier das Molekül die abnorm stark ausgeprägte Fähigkeit, Rotations-

* C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

** Während ein Molekül im Absorptionsvorgang sein Rotationsquant höchstens um 1 ändern kann, entsteht hier die Frage, ob ein im Augenblick des Zusammenstoßes absorbierendes Atompaar auch nur einen scharf begrenzten Betrag von Rotationsenergie durch Lichtabsorption aufnehmen kann.

energie über den Betrag der Dissoziationsarbeit hinaus zu enthalten. Das entnehmen wir einer Rechnung von Born und Franck*, nach der der Maximalbetrag der Rotationsenergie $E = D \cdot \frac{m}{2}$ ist (D = Dissoziationsarbeit, m = Exponent des Anziehungspotentials der Atome). Nun hat das Molekül HgAr wohl den größten erdenklichen Exponenten m, da die Anziehung vermutlich wesentlich auf der Kraft zweier Dipole beruht, deren einer erst im Felde des anderen entsteht. Wegen dieses großen Wertes von m sollte das Molekül ein Mehrfaches seiner Dissoziationsarbeit in Form von Rotationsenergie aufnehmen können. Die Energieniveaus des Moleküls und die in Absorption beobachteten Übergänge können also die Anordnung der Fig. 7 zeigen, in der davon abgesehen ist, daß die

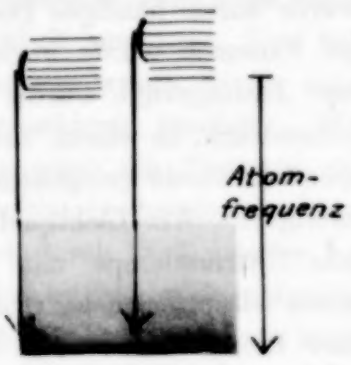


Fig. 7.

Auflösung der Rotationsstruktur im Spektrum nicht gelingt und deshalb nur die verschiedenen Kernschwingungsquanten des angeregten Zustandes in Erscheinung treten. Die Figur zeigt die Möglichkeit, daß in Absorption stark rotierende Moleküle auftreten, daß deshalb die beobachteten Bandenfrequenzen größer sein können als die Frequenz der entsprechenden Atomlinie, und daß trotzdem die Reihe der Kernschwingungsquanten, die ohne Rotation existiert, unter dem Energieniveau der Atomlinie liegt.

Unter diesen extremen Verhältnissen kann deshalb aus der Beobachtung nicht der formal naheliegende Schluß gezogen werden, daß das Gebilde HgAr auch im Normalzustand eine endliche Dissoziationsarbeit besitzt **.

---

* M. Born und J. Franck, Ann. d. Phys. **76**, 226, Anm. 3, 1925.

** Der Einwand wäre möglich, daß die bei 2528 beobachtete Bande trotz ihrer Lage nahe der Resonanzlinie nichts mit dem Atomzustand $2\,^3P_1$ zu tun hat, sondern daß sie statt dessen bei Zunahme der Kernschwingung zu einem Zerfall in die Atome Hg im höheren metastabilen Zustand $2\,^3P_2$ und A führt. Dann müßte die

VI. Andere Möglichkeiten für das Zusammenwirken von Stoß und Strahlung. Das Spektrum, das ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung erkennen läßt, wurde außer beim Quecksilber vor allem beim Natrium gesucht. Die Bedingungen für das Auftreten des Spektrums erscheinen hierbei sogar günstiger als beim Quecksilberatom. Denn von diesem wissen wir, daß der Zusammenstoß mit Edelgas oder Stickstoff vor allem den Übergang in den niederen metastabilen Zustand bewirkt und viel seltener den Übergang in den Grundzustand, der allein für das erwartete Spektrum in Frage kommt. Beim Na-Atom ist dagegen allein der Übergang in den Grundzustand möglich. Außerdem sollte bei der Verbindung so leichter Atome wie Na und He die Bande sich wegen ihrer Auflösung vom wahren Kontinuum unterscheiden lassen.

Reines Natrium wurde durch häufiges Destillieren im Hochvakuum hergestellt. Für einige Versuche wurde auch Na durch Erhitzen von reinem NaN_3 gewonnen. Hinzugefügt wurde reines Argon oder reiner Stickstoff von Atmosphärendruck, in einem Versuch statt dessen 12 mm Wasserstoff. Die Temperatur wurde gelegentlich bis zum Eintreten von Oberflächenresonanz gesteigert. Als Lichtquelle diente die von Cario und Lochte angegebene Natriumlampe mit „Edelgasfenster“ *. Das Spektrum wurde mit einem Glasprismenspektroskop subjektiv beobachtet. Durch eine verschiebbare Blende wurde zur Schonung des Auges das Licht der Resonanzlinie selbst abgeblendet. Auch unter den günstigsten Versuchsbedingungen konnte trotz großer Intensität der Resonanzlinie keine Spur eines an diese Linie anschließenden Kontinuums beobachtet werden.

Es läßt sich nicht sicher sagen, worin der Unterschied zwischen dem Verhalten des Natriums und dem des Quecksilbers begründet ist. Denkbar ist, daß die wesentlich kürzere Lebensdauer des angeregten Natriumatoms dies gegen Störung durch Zusammenstöße weniger empfindlich macht. Natürlich ist außerdem anzunehmen, daß der mit der Ausstrahlung des

---

Bande bei 2270 Å.-E. ($2\,^3P_2 - 1\,^1S$) konvergieren. Daß nur dies kurze nahe 2537 gelegene Stück zur Beobachtung kommt, wäre dann eine Auslese, die zwar im Fluoreszenzversuch durch die bevorzugte Anregung dieses Stückes verständlich ist; dagegen erschiene diese Auslese als ein unverständlicher Zufall im Absorptionsversuch, weil in diesem das eingestrahlte kontinuierliche Spektrum stetig alle Werte $h\nu$ enthält. Deshalb muß die Bande aller Wahrscheinlichkeit nach dem Atomzustand $2\,^3P_1$ zugeordnet werden.

* G. Cario und W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927, und eine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von W. Lochte-Holtgreven.

Kontinuums verknüpfte Elementarvorgang für jedes Atom seine charakteristische Übergangswahrscheinlichkeit besitzt.

In der Literatur finden sich kontinuierliche Spektren, die vielleicht entsprechend zu deuten sind. Auf Lymans Aufnahmen des Heliumspektrums fand L. A. Sommer* eine nicht aufgelöste Bande, von 600 Å.-E. nach langen Wellen sich erstreckend. Diese Wellenlänge entspricht im Atom dem „verbotenen" Übergang ($1\,^1S - 2\,^1S$). Sommer deutete die Bande durch ein He-Molekül, dessen eines Atom sich im Zustand $2\,^1S$ befindet. Er geht auf die zu erwartende Struktur des Spektrums nicht ein. Neben diese Möglichkeit tritt nun wohl ein ähnlicher Vorgang wie der oben am Quecksilber-Edelgas vermutete. Allerdings müßte die Annahme hinzugefügt werden, daß das angeregte Heliumatom beim Zusammenstoß den sonst verbotenen Übergang mit erheblicher Wahrscheinlichkeit ausführt. Eine Schwierigkeit liegt darin nicht. In dieser Überlegung wurde davon ausgegangen, daß es sich wirklich um ein Heliumspektrum handelt. Würden dagegen Verunreinigungen vorliegen, so wird die Deutung der Bande entsprechend Schülers** Deutung der Natriumbanden denkbar: Das Molekül irgend einer Verunreinigung wird durch Stoß zweiter Art vom Heliumatom im Zustand $2\,^1S$ angeregt. So entsteht von einem fremden Bandenspektrum nur der Teil, der sich von der Wellenlänge 600 nach langen Wellen zu erstreckt.

Mit größerer Wahrscheinlichkeit als im Gas ist der besprochene Vorgang — die Einwirkung eines Zusammenstoßes auf den Ausstrahlungsvorgang — bei der Fluoreszenz von Kristallen zu erwarten, weil hierbei ohne weiteres während der Anregungsdauer ein Zusammenstoß anzunehmen ist. Jedoch ist beim Kristall die experimentelle Unterscheidung von anderen Banden wohl erst recht unausführbar***.

Das Ergebnis der Arbeit ist: Trifft angeregtes Quecksilber im Zustand $2\,^3P_1$ mit Edelgas zusammen, so wird statt der Resonanzlinie

---

* L. A. Sommer, Proc. Amer. Acad. **13**, 214, 1927.

** H. Schüler, ZS. f. Phys. **43**, 474, 1927.

*** Denkbar ist auch im lichtelektrischen Effekt ein Zusammenwirken des auftreffenden Lichtquantes mit der kinetischen Energie eines Elektrons. Hiernach könnte bei hoher Temperatur eine Verschiebung der Grenzwellenlänge nach langen Wellen zu erfolgen. (Die Energie des Lichtquantes würde hierbei unmittelbar mit der kinetischen Energie des vom Lichtquant loszulösenden Elektrons zusammenwirken, während bei der Anregung von Spektren ein Lichtquant und ein schnelles Elektron möglicherweise ein dem Atomverband angehöriges Elektron beeinflussen.) Der Temperaturkoeffizient des lichtelektrischen Effektes ist mit allen Vorsichtsmaßregeln von Lee A. Du Bridge (Phys. Rev. **29**, 451, 1927) am Platin nachgewiesen.

ein ihr benachbart liegendes Bandenspektrum oder kontinuierliches Spektrum ausgestrahlt. Für die schweren Edelgase Ar und Kr wird aus der Bandenstruktur auf Molekülbildung mit dem angeregten Quecksilber geschlossen. Für He und Ne ist experimentell nicht zu entscheiden, ob Molekülbildung eintritt oder statt dessen die Aufteilung der Anregungsenergie des Atoms in kinetische Energie und Ausstrahlung, die den umgekehrten Vorgang darstellt von der Anregung des Atoms durch das Zusammenwirken von Stoß und Einstrahlung.

Besonderen Dank schulde ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, die meine Bitten um Edelgase bereitwillig erfüllte, sowie der Helmholtz-Gesellschaft für die Beschaffung der Quecksilberlampe.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Dezember 1927.

Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons.

Von **J. v. Neumann** und **E. Wigner** in Berlin und Göttingen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

Die kinematischen Eigenschaften beliebiger Systeme von Drehelektronen werden aus dem Paulischen Bilde des Spins (ohne weitere Annahmen) mit Hilfe der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie hergeleitet. — Die Fortsetzung soll die Anwendung auf die optischen Spektren bringen.

Erster Teil.

Einleitung. Vorliegende Note hat den Zweck, die von W. Pauli gegebene Beschreibung des Drehelektrons* zur Erklärung gewisser spektroskopischer Regelmäßigkeiten heranzuziehen; mit einer Methode die bereits von einem der Verfasser angewandt wurde, um einen Teil der spektroskopischen Erfahrungen aus der Quantenmechanik (ohne Drehelektron!) herzuleiten**. Diese Methode beruht auf der Ausnutzung der elementaren Symmetrieeigenschaften aller atomaren Systeme, nämlich der Gleichheit aller Elektronen und der Gleichwertigkeit aller Richtungen des Raumes (diese letztere wird hauptsächlich benutzt werden); sie findet in der sogenannten Darstellungstheorie ihr adäquates mathematisches Werkzeug.

Die Einteilung der Arbeit ist diese: im vorliegenden ersten Teile wird die Kinematik des Drehelektrons (bzw. eines Systems mehrerer Drehelektronen) aus der qualitativen Grundidee Paulis hergeleitet, sodann im zweiten Teile die Anwendung auf diejenigen Gesetzmäßigkeiten der Spektroskopie, die mit Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkungen der Elektronen-Spins streng gelten, gegeben. Ein dritter Teil soll schließlich die erst bei Vernachlässigung dieser Wechselwirkungen gültigen Regelmäßigkeiten behandeln.

Daß die bekannte*** Kinematik des Drehelektrons hier nochmals in extenso behandelt wird, sei damit entschuldigt, daß sie bisher stets durch spezielle Annahmen gewonnen wurde. Pauli entwickelt sie durch Analogisieren der Heisenberg-Born-Jordanschen Formeln für Dreh-

---

* ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

** E. Wigner, ebenda **43**, 624, 1927; **45**, 601, 1927.

*** Vgl. Anmerkung 1, sowie P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 21—25, 1927, § 6.

impulse*, und Jordan durch Anwendung seiner Theorie der kanonisch konjugierten Größen. Es soll nun gezeigt werden, daß sie sich ohne alle weiteren Annahmen aus der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie** ergeben — wenn die eingangs erwähnten Prinzipien (Gleichheit aller Elektronen und aller Raumrichtungen) konsequent berücksichtigt werden.

Im Anschluß daran ist es vielleicht nicht unnütz, darauf hinzuweisen, welche Spürkraft diesen (und ähnlichen) Symmetrie- (d. h. Invarianz-) Prinzipien beim Aufsuchen von Naturgesetzen innewohnt: so wird es z. B. in diesem Falle vom qualitativen Bilde Paulis vom Drehelektron eindeutig und zwingend zu den Regelmäßigkeiten der Atomspektren führen. Es ist ähnlich wie in der allgemeinen Relativitätstheorie, wo ein Invarianzprinzip die Auffindung der universellen Naturgesetze ermöglichte.

I. Vorbereitungen.

1. Der Rahmen der folgenden Überlegungen ist, wie bereits erwähnt, die Dirac-Jordansche Transformationstheorie der Quantenmechanik. Nach derselben erfolgt die Ermittlung des gegenwärtigen Zustandes eines Systems durch einen „maximalen Versuch", d. h. durch eine Anzahl simultaner Experimente, die so geartet sind, daß jedes weitere Experiment (welches eine, durch die bereits gemessenen Größen noch nicht bestimmte Größe mißt) die Resultate derselben stören muß***. Solche „maximalen Versuche" sind z. B. (bei einem Massenpunkt) die Messungen aller kartesischen Koordinaten, oder aller dazu konjugierten Impulse, oder (wenn sie unentartet ist) der Energie allein, usw. Die bei diesem Versuch gemessenen Größen bilden das „Koordinatensystem", ihre möglichen Werte den „Zustandsraum". Ein beliebiger „Zustand" des Systems wird also beschrieben, indem man jedem Punkte (d. h. jedem möglichen Resultat des maximalen Versuchs) eine komplexe Zahl zuordnet: diese (komplexwertige) Funktion im „Zustandsraum" ist die „Wellenfunktion", und ihr Absolutwertquadrat gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, daß das

---

* ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, § 4.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926 und **113**, 621—641, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927 (I) und **44**, 1, 1927 (II). Gewisse Teile dieser Theorie sind schon bei F. London, ZS. f. Phys. **37**, 915, 1926 und **40**, 193, 1926 zu finden. Vgl. auch J. v. Neumann, Gött. Nachr., Sitzung vom 20. Mai 1927. — Der physikalische Sinn der Theorie tritt bei W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927, am klarsten hervor.

*** Die Frage, ob zwei Messungen simultan ausführbar sind (ohne sich gegenseitig zu stören) oder nicht, ist bekanntlich in der Quantenmechanik fundamental.

Resultat des erwähnten „maximalen Versuchs" das System als im betreffenden Punkte des „Zustandsraumes" befindlich erweisen wird. Die Phasen der „Wellenfunktion" haben eine weniger unmittelbare Bedeutung, die erst bei Messung nicht vom „Koordinatensystem" bestimmter — und nicht gleichzeitig mit ihm meßbarer — Größen, sowie bei der zeitlichen Fortentwicklung des Systems zutage tritt*. Übrigens bestimmen zwei Wellenfunktionen, die sich bloß um einen konstanten Faktor unterscheiden, denselben Zustand des Systems; sonst aber gehören zu verschiedenen Wellenfunktionen verschiedene Zustände.

Zu jeder (meßbaren) physikalischen Größe gehört ein (hermiteisch) symmetrischer und linearer Funktionaloperator: der, auf eine „Wellenfunktion" angewandt, aus ihr eine andere macht**. Die zu den Koordinatengrößen gehörigen Operatoren multiplizieren jede „Wellenfunktion" mit der entsprechenden Koordinate des „Zustandsraumes".

Eine physikalische Größe kann die und nur die Werte annehmen, die Eigenwerte ihres Operators sind.

2. Wir betrachten nunmehr ein von n Elektronen gebildetes System***, deren Goudsmit-Uhlenbeckschen Spin wir (im Paulischen Sinne) berücksichtigen wollen. Wie finden wir in diesem System einen „maximalen Versuch"?

Zunächst können wir allenfalls alle kartesischen Koordinaten x_1, y_1, z_1, ..., x_n, y_n, z_n der n Elektronen messen, sodann aber nach Pauli ein sehr starkes Magnetfeld in Richtung der $+Z$-Achse einschalten: dies bewirkt eine Orientierung aller Elektronen in der $+Z$- oder $-Z$-Richtung. Die Feststellung, welche Elektronen sich nach $+Z$ und welche sich nach $-Z$ eingestellt haben, macht den Versuch zu einem maximalen. Er besteht somit aus einer Messung aller kartesischen Koordinaten sowie

---

* Auch ist die Bestimmung dieses Teiles der Wellenfunktion mehrdeutig, solange nicht weitere (über die Wahl des „Koordinatensystems" hinausgehende) Festsetzungen getroffen werden. Vgl. P. Jordan, l. c. (II) und J. v. Neumann, l. c.

** Linear ist ein Operator T (der die Funktion f in die Funktion Tf überführt), wenn

$$T(af) = aTf,\ T(f+g) = Tf + Tg$$

(a eine Konstante, f, g „Wellenfunktionen") ist; zur Symmetrie vgl. das erste Zitat von Jordan oder auch das von v. Neumann in Anmerkung **, S. 204. Wie die Kenntnis des Operators T die Statistik der zugehörigen Größe vermittelt, sei hier nicht erörtert, vgl. näheres a. a. O.

*** Wobei natürlich beliebige potentielle und Wechselwirkungsenergien vorhanden sein dürfen: wir treiben zunächst nur Kinematik.

Spins in der $+Z$-Richtung für alle Elektronen: $x_1, y_1, z_1, s_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, s_n$*.

Die $x_1, \ldots, z_n$ können alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen, die $s_1, \ldots, s_n$ die Werte ± 1. Die „Wellenfunktionen" haben somit die folgende Form:

$$\varphi(x_1, \ldots, z_n;\ s_1, \ldots, s_n),$$

wobei hinter dem Semikolon lauter $\pm$ stehen, sie werden also von 2^n, auch mit

$$\varphi_{s_1, \ldots, s_n}(x_1 \ldots, z_n)$$

zu bezeichnenden, Funktionen der kartesischen Koordinaten allein („spinfreien Wellenfunktionen") gebildet.

3. Sei ξ irgendeine räumliche Richtung, so ist der Spin des νten Elektrons ($\nu = 1, 2, \ldots, n$) in der ξ-Richtung eine physikalische Größe, zu der also ein Operator gehören muß, wir nennen denselben $S_\xi^{(\nu)}$. $S_{+Z}^{(\nu)}$ gehört zum „Koordinatensystem" und ist daher unmittelbar angebbar: er bewirkt das Multiplizieren der „Wellenfunktion" mit der ihm entsprechenden Koordinate des Zustandsraumes, s_ν. Wenn also $S_{+Z}^{(\nu)} \varphi = \psi$ ist, so gilt

$$\varphi_{s_1, \ldots, s_n} = \pm \psi_{s_1, \ldots, s_n},$$

je nach dem $s_\nu = \pm 1$ (φ, ψ „Wellenfunktionen", $\varphi_{s_1, \ldots, s_n}$, $\psi_{s_1, \ldots, s_n}$ deren „spinfreie Wellenfunktionen").

Um aber die übrigen Operatoren $S_\xi^{(\nu)}$ zu bestimmen (die im allgemeinen gar nicht mit unserem „Koordinatensystem" gleichzeitig beobachtet werden können), sind etwas eingehendere Betrachtungen notwendig: ein Zurückgreifen auf die physikalische Natur unseres Systems.

Sei $\mathfrak{R}$ irgendeine Drehung (um den Nullpunkt) des dreidimensionalen Raumes, der x, y, z in x', y', z'

$$\begin{aligned} x' &= \alpha_{11} x + \alpha_{12} y + \alpha_{13} z, \\ y' &= \alpha_{21} x + \alpha_{22} y + \alpha_{23} z, \\ z' &= \alpha_{31} x + \alpha_{32} y + \alpha_{33} z \end{aligned}$$

überführt. Jede „Wellenfunktion" φ beschreibt einen gewissen Zustand unseres Systems; wenn wir auf diesen Zustand die Drehung $\mathfrak{R}$ ausüben,

* Wir normieren der Einfachheit halber die Spins mit $s = \pm 1$ $\left(\text{statt } \pm \frac{h}{4\pi} \frac{m}{e}\right)$.

so entsteht ein neuer, der die Wellenfunktion $\varphi(\Re)$ haben möge*. Die Natur der Zuordnung

$$\varphi \to \varphi(\Re)$$

läßt sich aus physikalischen Überlegungen leicht ermitteln. Zunächst muß sie das Absolutwertquadrat des inneren Produkts invariant** lassen ($|(\varphi, \psi)|^2$ ist ja die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand φ in den Zustand ψ). Hieraus folgert man leicht, daß es einen linearen orthogonalen Operator $O_\Re$ gibt***, so daß stets

$$\varphi(\Re) = O_\Re \varphi \quad \text{oder} \quad = \overline{O_\Re \varphi}$$

(— bedeutet: komplexkonjugierte) ist****.

Man sieht leicht ein, daß nur der erste Fall in Frage kommt†.

---

* Man beachte, daß $\varphi(\Re)$ bloß bis auf einen konstanten Faktor vom Absolutwert 1 definiert ist!

** Das innere Produkt von zwei „Wellenfunktionen" f und g ist das über den ganzen „Zustandsraum" erstreckte Integral des Produktes von f mit dem komplexkonjugierten von g. Es werde mit (f, g) bezeichnet.

*** Orthogonal heißt ein linearer Operator, wenn er das innere Produkt invariant läßt: $(f, g) = (Of, Og)$. Man beachte, daß $\varphi \to \varphi(\Re)$ erstens kein eindeutiger Operator ist (da $\varphi(\Re)$ bloß bis auf einen konstanten Faktor Sinn hat) und zweitens nicht linear sein müßte.

**** Man wähle nämlich ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ aus, dann sind die $\varphi_1(\Re), \varphi_2(\Re), \ldots$ vollständig und orthogonal und können normiert gewählt werden. Weiter schließt man unschwer aus der Invarianz des Absolutwertquadrates des inneren Produktes: wenn

$$\psi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + \ldots, \quad \psi(\Re) = b_1 \varphi_1(\Re) + b_2 \varphi_2(\Re) + \ldots$$

ist, so ist $|a_1| = |b_1|$, $|a_2| = |b_2|, \ldots$; für ein ψ können wir also (durch geeignete Wahl der $\varphi_1(\Re), \varphi_2(\Re), \ldots$, unbeschadet ihrer Normierung) $a_1 = b_1$, $a_2 = b_2, \ldots$ machen, und zwar seien alle $|a_n| > 0$.

Durch Betrachten der übrigen

$$\psi' = a_1' \varphi_1 + a_2' \varphi_2 + \ldots, \quad \psi'(\Re) = b_1' \varphi_1(\Re) + b_2' \varphi_2(\Re) + \ldots$$

zeigt man nunmehr leicht, daß stets (wenn $\psi'(\Re)$ mit einer geeigneten Konstanten multipliziert wird)

$$a_1' = b_1', \; a_2' = b_2', \ldots \quad \text{oder} \quad a_1' = b_1', \; a_2' = b_2', \ldots$$

ist. Das ist aber unsere Behauptung. Hierdurch ist auch gezeigt, daß O wirklich bis auf einen konstanten Faktor eindeutig bestimmt ist.

† Wenn H der Energieoperator ist, so variiert die Wellenfunktion φ_t (t ist die Zeit) nach Schrödinger gemäß der Differentialgleichung

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t = H \varphi_t.$$

Hieraus folgt sofort für $\varphi_t(\Re)$, je nachdem, ob

$$\varphi(\Re) = O_\Re \varphi \quad \text{oder} \quad = \overline{O_\Re \varphi}$$

gilt

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t(\Re) = H' \varphi_t(\Re), \quad H' = O_\Re H O_\Re^{-1} \text{ bzw. } = -O_\Re H O_\Re^{-1}.$$

Also entspricht der Energie im um $\Re$ verdrehten Raume der Operator H'. H' hat im ersten Falle offenbar dieselben Eigenwerte wie H, im zweiten entgegengesetzte: daher scheidet der letztere aus.

Für das Folgende ist es von grundlegender Wichtigkeit, daß der lineare orthogonale Operator $O_{\mathfrak{R}}$ bloß bis auf einen konstanten Faktor (vom Absolutwert 1) definiert ist — dies wird (wie sich im nächsten Paragraphen zeigt) dazu führen, daß $O_{\mathfrak{R}}$ im wesentlichen eine sogenannte mehrdeutige Darstellung der Drehgruppe ist (vgl. Anmerkung *, S. 210), was für die spektroskopischen Anwendungen entscheidend wird.

Wir gehen nunmehr daran, durch gleichzeitige Betrachtung zweier Drehungen, $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}$, den Darstellungscharakter von $O_{\mathfrak{R}}$ zu gewinnen.

4. Wenn wir $\varphi(x_1', \ldots, z_n'; s_1, \ldots, s_n)$ durch $\varphi(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n)$ ersetzen (wobei die $x_1', \ldots, z_n'$ und $x_1, \ldots, z_n$ durch

$$\begin{aligned} x_\nu' &= \alpha_{11} x_\nu + \alpha_{12} y_\nu + \alpha_{13} z_\nu \\ y_\nu' &= \alpha_{21} x_\nu + \alpha_{22} y_\nu + \alpha_{23} z_\nu \\ z_\nu' &= \alpha_{31} x_\nu + \alpha_{32} y_\nu + \alpha_{33} z_\nu \end{aligned}$$

verknüpft sind), so üben wir offenbar eine linear orthogonale Operation aus, ihr Operator heiße $P_{\mathfrak{R}}^{-1}$. Betrachten wir nunmehr den (gleichfalls linear orthogonalen) Operator $P_{\mathfrak{R}}^{-1} O_{\mathfrak{R}} = Q_{\mathfrak{R}}$.

Wenn $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}$ zwei Drehungen sind, und $\mathfrak{R}\mathfrak{S}$ ihr Produkt, so ist $\varphi(\mathfrak{R}\mathfrak{S})$ bis auf einen konstanten Faktor definiert und somit

$$O_{\mathfrak{R}} O_{\mathfrak{S}} = \text{const } O_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}}.$$

Ferner gilt offenbar

$$P_{\mathfrak{R}}^{-1} P_{\mathfrak{S}}^{-1} = P_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}}^{-1}.$$

Wenn T der Operator irgend einer Größe ist, in die der Spin überhaupt nicht eingeht, so ist es klar, daß für diese Größe $\varphi(\mathfrak{R})$ derselbe Zustand ist, wie derjenige, der aus φ durch die Koordinatentransformation $x_1, \ldots, z_n \to x_1', \ldots, z_n'$ entsteht. Das heißt: für diese Größe ist ψ nicht von $P_{\mathfrak{R}}^{-1} O_{\mathfrak{R}} \psi = Q_{\mathfrak{R}} \psi$ verschieden. Aber wenn alle ψ in $Q_{\mathfrak{R}} \psi$ übergehen, so geht T in $Q_{\mathfrak{R}} T Q_{\mathfrak{R}}^{-1}$ über, es ist also

$$T = Q_{\mathfrak{R}} T Q_{\mathfrak{R}}^{-1}, \quad T Q_{\mathfrak{R}} = Q_{\mathfrak{R}} T.$$

Da in die Größe T der Spin nicht eingeht, entspricht ihr ein Operator T', der bereits auf die „spinfreien Wellenfunktionen“ $\varphi_{s_1, \ldots, s_n}$ anwendbar ist, und wir können $T\varphi = \psi$ durch

$$T' \varphi_{s_1, \ldots, s_n} = \psi_{s_1, \ldots, s_n}$$

definieren. Dabei ist T' ganz willkürlich. Da $Q_{\mathfrak{R}}$ mit allen diesen T vertauschbar ist, muß es die folgende Form haben:

$$Q_{\mathfrak{R}} \varphi = \psi$$

$$\psi_{s_1, \ldots, s_n} = \sum_{t_1, \ldots, t_n = \pm 1} a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, \ldots, s_n; t_1, \ldots, t_n} \varphi_{t_1, \ldots, t_n}$$

(die $a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}$ sind irgendwelche, bloß von $\mathfrak{R}$ und $s_1,\ldots,s_n$, $t_1,\ldots,t_n$ abhängige Konstanten*).

Weil $Q_{\mathfrak{R}}$ orthogonal ist, ist die Matrix

$$\left\{a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}\right\}$$

(die $s_1,\ldots,s_n$ numerieren die Zeilen, die $t_1,\ldots,t_n$ die Spalten) orthogonal**. Weiter ist offenbar $Q_{\mathfrak{R}}$ mit allen $P_{\mathfrak{S}}^{-1}$ vertauschbar, also auch diese mit $O_{\mathfrak{R}}$, daher gilt

$$Q_{\mathfrak{R}}\,Q_{\mathfrak{S}} = \text{const}\;Q_{\mathfrak{R},\mathfrak{S}},$$
$$\left\{a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\right\}\left\{a^{(\mathfrak{S})}_{t,r}\right\} = \text{const}\left\{a^{(\mathfrak{R}\mathfrak{S})}_{s,r}\right\}.$$

Schließlich ist $Q_{\mathfrak{R}}$ bloß bis auf einen konstanten Faktor vom Absolutwert 1 definiert (weil $O_{\mathfrak{R}}$ so ist!), wir können daher die Determinante von $\left\{a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\right\}$ gleich 1 machen (ihr Absolutwert ist ja wegen der Orthogonalität $= 1$). Dann muß die Konstante unserer obigen Gleichung eine 2^n-te Einheitswurzel sein.

5. Die letzte Gleichung des vorigen Paragraphen gibt uns eine Handhabe, die Matrizen $\left\{a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\right\}$, und damit die Operatoren $Q_{\mathfrak{R}}$ und $O_{\mathfrak{R}} = P_{\mathfrak{R}}\,Q_{\mathfrak{R}}$ zu bestimmen: $\left\{a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\right\}$ ist ja eine (höchstens 2^n-fach) vieldeutige 2^n-dimensionale Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe***.

Die Bestimmung der Spinoperatoren $S^{(\nu)}_{\xi}$ ist dann leicht: wenn die Drehung $\mathfrak{R}$ die $+Z$-Richtung in die ξ-Richtung überführt, ist

$$S^{(\nu)}_{\xi} = O_{\mathfrak{R}}\,S^{(\nu)}_{+Z}\,O_{\mathfrak{R}}^{-1}\text{****}.$$

---

* Es ist jedenfalls

$$\psi_{s_1,\ldots,s_n} = \sum_{t_1,\ldots,t_n = \pm 1} A^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}\,\varphi_{t_1,\ldots,t_n},$$

wobei die $A^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}$ bloß von $\mathfrak{R}$ und $s_1,\ldots,s_n;\ t_1,\ldots,t_n$ abhängige, auf „spinfreie Wellenfunktionen" anwendbare Operatoren sind. Da diese mit allen T' vertauschbar sein müssen, sind sie alle von der Form $\alpha\,.\,1$, woraus die Behauptung folgt.

** Im komplexen Sinne:

$$\sum_s a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\,\overline{a^{(\mathfrak{R})}_{s,r}} = \begin{cases}1, & \text{wenn alle } t_\nu = r_\nu \text{ sind,}\\ 0, & \text{sonst,}\end{cases}$$

$$\sum_s a^{(\mathfrak{R})}_{t,s}\,\overline{a^{(\mathfrak{R})}_{r,s}} = \begin{cases}1, & \text{wenn alle } t_\nu = r_\nu \text{ sind,}\\ 0, & \text{sonst.}\end{cases}$$

*** Man beachte, daß, im Gegensatz zur zitierten Arbeit Wigners, eine mehrdeutige Darstellung herausgekommen ist. Dies wird es uns ermöglichen, die geradzahligen Multiplizitäten der Atomspektren zu erfassen — die eindeutigen Darstellungen der Drehgruppe haben stets ungerade Dimensionszahl und führen nur zu ungeraden Multiplizitäten (vgl. a. a. O.).

**** Da q in $O_{\mathfrak{R}}\,q$ übergeht, ist jeder Operator T durch $O_{\mathfrak{R}}\,T\,O_{\mathfrak{R}}^{-1}$ zu ersetzen.

Hieraus folgt aber, daß

$$S_\xi^{(\nu)} f = g$$

$$g_{s_1, \ldots, s_n} = \sum_{t_1, \ldots, t_n = \pm 1} \beta^{\nu(\xi)}_{s_1, \ldots, s_n; t_1, \ldots, t_n} f_{t_1, \ldots, t_n}$$

ist: dies wissen wir bereits für $\xi = +Z$, mit

$$\beta^{\nu(+Z)}_{s_1, \ldots, s_n; t_1, \ldots, t_n} = \begin{cases} 1 \text{ wenn alle } s_\mu = t_\mu \text{ sind, und } s_\nu = 1 \text{ ist,} \\ -1 \quad " \quad " \quad s_\mu = t_\mu \quad " \quad " \quad s_\nu = -1 \text{ ist,} \\ 0 \quad \text{sonst} \end{cases}$$

oder kurz

$$\beta^{\nu(+Z)}_{s,t} = s_\nu \cdot \delta_{s,t};$$

und für andere ξ folgt es aus unserer Gleichung, mit

$$\left\{\beta^{\nu(\xi)}_{s,t}\right\} = \left\{a^{(\Re)}_{s,u}\right\} \left\{\beta^{\nu(+Z)}_{u,v}\right\} \left\{a^{(\Re)}_{t,v}\right\}^{-1}.$$

II. Der Fall eines Elektrons.

1. Wir setzen zunächst $n = 1$, da dieser Fall am leichtesten zu erledigen ist. In diesem Falle ist die Matrix $\left\{Q^{(\Re)}_{s,t}\right\}$ zweidimensional, und wir können alle zweidimensionalen (endlichvieldeutigen) Darstellungen der Drehgruppe ohne weiteres angeben*. Es gilt nämlich:

Entweder sind alle Matrizen $\left\{a^{(\Re)}_{s_1,t_1}\right\}$ gleich der Einheit $\left\{\begin{smallmatrix}1, & 0,\\ 0, & 1,\end{smallmatrix}\right\}$, oder sie entstehen alle durch Transformieren mit einer konstanten Matrix aus der folgenden:

$$\left\{\begin{matrix} e^{-\frac{1}{2}i\alpha}, & 0 \\ 0 & , e^{\frac{1}{2}i\alpha} \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \cos\frac{1}{2}\beta, & \sin\frac{1}{2}\beta \\ -\sin\frac{1}{2}\beta, & \cos\frac{1}{2}\beta \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} e^{-\frac{1}{2}i\gamma}, & 0 \\ 0 & , e^{\frac{1}{2}i\gamma} \end{matrix}\right\},$$

wobei α, β, γ die Eulerschen Drehwinkel von $\Re$ sind**.

---

* Vgl. z. B. H. Weyl, Math. ZS. (2) **24**, 342—353, 1925, insbesondere Satz 6, S. 353. Freilich ist für unsere gegenwärtigen Zwecke viel weniger als Weyls tief liegende Resultate notwendig. Eine Zusammenstellung der für uns wichtigen Begriffe findet sich übrigens bei Wigner, a. a. O., auf S. 628—631. Der besseren Übersicht halber sei hier noch erwähnt: Die dreidimensionale Drehgruppe hat irreduzible Darstellungen aller Grade $l = 1, 2, \ldots$, und zwar für jedes q genau eine. Diese ist ein- bzw. zweideutig, wenn q ungerade bzw. gerade ist. Wenn α, β, γ die Eulerschen Drehwinkel der Drehung $\Re$ sind (vgl. Anmerkung ** unten), so lautet das Element in der νten Zeile und μten Spalte ($\nu, \mu = -q+1, -q+3 \ldots q-3, q-1$)

$$e^{i\nu\frac{\alpha}{2}} e^{i\mu\frac{\gamma}{2}} f_{\nu\mu}(\beta),$$

wo $f_{\nu\mu}(\beta)$ ein homogenes Polynom $q-1$ten Grades in $\cos\frac{1}{2}\beta$ und $\sin\frac{1}{2}\beta$ ist. (Die Bezeichnung ist hier etwas anders gewählt als l. c.)

** Die Bedeutung der Eulerschen Drehwinkel ersieht man aus Fig. 1 bei Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 639, 1927, Nr. 9/10 ($\Re$ führt den Quadranten ... in ... über).

Der erste Fall scheidet aus: wegen $O_{\mathfrak{R}} = 1$ wären dann alle Spinoperatoren $S^{(1)}_{\xi}$ dem $S^{(1)}_{+Z}$ gleich, also auch die Spins, was unsinnig ist. Im zweiten Falle ist zu beachten, daß die Drehungen $\mathfrak{R}$ um die Z-Achse $(\beta = 0) + Z$ in sich selbst überführen, also $O_{\mathfrak{R}}$ mit $S^{(1)}_{+Z}$ vertauschbar ist, d. h. $\{a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, s_1}\}$ mit $\begin{Bmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{Bmatrix}$. Somit muß es eine Diagonalmatrix sein. Die konstante Matrix, mit der transformiert wird, muß somit $\begin{Bmatrix} e^{-1/2 i(\alpha+\gamma)}, & 0 \\ 0 & , e^{1/2 i(\alpha+\gamma)} \end{Bmatrix}$ in eine Diagonalmatrix überführen.

Daher hat sie die Form

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon, & 0 \\ 0, & \eta \end{Bmatrix} \quad \text{oder} \quad \begin{Bmatrix} 0, & -\varepsilon \\ \eta, & 0 \end{Bmatrix},$$

wobei sie orthogonal sein muß (weil $\{a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, t_1}\}$ es ist), also

$$|\varepsilon| = |\eta| = 1.$$

Das Ersetzen der „Wellenfunktion" φ durch ψ, wobei

$$\varphi_1 = \varepsilon \psi_1, \ \varphi_{-1} = \eta \psi_{-1} \quad \text{bzw.} \quad \varphi_1 = -\varepsilon \psi_{-1}, \ \varphi_{-1} = \eta \psi_1$$

ist, ist eine linear orthogonale Operation, ihr Operator sei A. Wenn wir alle φ durch $A\varphi$ ersetzen, so geht jeder Operator T in ATA^{-1} über. Die spinfreien Operatoren (vgl. Ende von § 4 in I) ändern sich dabei nicht, ebensowenig $S^{(1)}_{+Z}$, d. h. unser „Koordinatensystem" bleibt ungeändert. Wir können daher diese Operatoren zugrunde legen, wodurch $O_{\mathfrak{R}}$ in $A O_{\mathfrak{R}} A^{-1}$ übergeht. Das neue $O_{\mathfrak{R}}$ hat daher die Matrix

$$\{a^{(\mathfrak{R})}_{s_1 t_1}\} = \begin{Bmatrix} e^{-1/2 i\alpha}, & 0 \\ 0 & , e^{1/2 i\alpha} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos 1/2\,\beta, & \sin 1/2\,\beta \\ -\sin 1/2\,\beta, & \cos 1/2\,\beta \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} e^{-1/2 i\alpha}, & 0 \\ 0 & , e^{1/2 i\alpha} \end{Bmatrix}.$$

2. Es bereitet nun keine Schwierigkeit, die Matrizen $\{\beta^{1(\xi)}_{s_1 t_1}\}$ auszurechnen: wenn ξ die Richtungscosinuse u, v, w hat $(u^2 + v^2 + w^2 = 1)$, so findet man (die Eulerschen Drehwinkel von $\mathfrak{R}$ bestimmen sich aus $\cos\beta = w$, $e^{i\alpha}\sin\beta = u + iv$, $\gamma = 0$)

$$\{\beta^{1(\xi)}_{s_1 t_1}\} = \begin{Bmatrix} \cos\beta, & e^{-i\alpha}\sin\beta \\ e^{i\alpha}\sin\beta, & -\cos\beta \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} w, & u - iv \\ u + iv, & -w \end{Bmatrix}.$$

Insbesondere ergibt sich für die $+X$- bzw. $+Y$- bzw. $+Z$-Richtung die Matrix

$$\begin{Bmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{Bmatrix} \text{ bzw. } \begin{Bmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{Bmatrix} \text{ bzw. } \begin{Bmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{Bmatrix},$$

im Einklang mit Pauli. Somit ist

$$S^{(1)}_{\xi} = u S^{(1)}_{+X} + v S^{(1)}_{+Y} + w S^{(1)}_{+Z}.$$

Der Spin des Elektrons hat ganz bestimmt die Richtung ξ, wenn seine „Wellenfunktion" φ Eigenfunktion von $S_\xi^{(1)}$ vom Eigenwerte 1 ist:

$$S_\xi^{(1)} \varphi = \varphi,$$

d. h.

$$\left.\begin{aligned} w\varphi_1 + (u - iv)\varphi_{-1} &= \varphi_1 \\ (u + iv)\varphi_1 - w\varphi_{-1} &= \varphi_{-1} \end{aligned}\right|$$

oder auch

$$\varphi_1 : \varphi_{-1} = (u - iv) : (1 - w) = (1 + w) : (u + iv)$$

(die zwei letzten Verhältnisse sind wegen $u^2 + v^2 + w^2 = 1$ gleich). Dies kann erreicht werden, wenn $\varphi_1 : \varphi_{-1}$ konstant ist, also wenn z. B. φ außerhalb eines kleinen Bereiches verschwindet, und in diesem $\varphi_1 : \varphi_{-1}$ konstant ist*. Dann hat also der Spin eine wohldefinierte Richtung**.

III. Der allgemeine Fall.

1. Sei nunmehr n beliebig. Wir schreiben für $\{a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ (s, t steht für $s_1, \ldots, s_n, t_1, \ldots, t_n$) der größeren Klarheit halber $\{{}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\} \cdot \{{}^1 a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, t_1}\}$ haben wir bereits bestimmt; wir wollen zeigen, daß

$${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = {}^1 a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, t_1} \cdot \ldots \cdot {}^1 a^{(\mathfrak{R})}_{s_n, t_n}$$

ist. Zu diesem Zwecke nehmen wir an, daß die Behauptung bereits für $n - 1$ bewiesen ist — wenn wir sie hieraus auf n übertragen können, so gilt sie allgemein.

Betrachten wir denjenigen Zustand der n Elektronen, in dem alle ihre Spins in Richtung der $\pm Z$-Achse orientiert sind, und zwar mögen sie

---

* Dies ist im wesentlichen die Umschreibung dafür, daß die Lage des Elektrons genau bekannt ist.

** Es ist vielleicht nicht ganz uninteressant, zu bemerken, daß im Falle des Spins auch der komplexe Teil der „Wahrscheinlichkeitsamplitude" eine unmittelbar anschauliche Deutung zuläßt. Es sei nämlich $\frac{\varphi_1}{\varphi_{-1}}$ konstant, und wir betrachten die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß der Spin in der $+Z$-Richtung $= 1$ ist. Diese ist, wie man leicht berechnet, $W = \frac{|\varphi_1|^2}{|\varphi_1|^2 + |\varphi_{-1}|^2}$, und sie steht mit dem Cosinus w des Winkels zwischen $+Z$-Achse und Spinrichtung, $w = \frac{|\varphi_1|^2 - |\varphi_{-1}|^2}{|\varphi_1|^2 + |\varphi_{-1}|^2}$, im einfachen Zusammenhang:

$$W = 2w + 1.$$

In beiden kommt nur $\left|\frac{\varphi_1}{\varphi_{-1}}\right|$ zum Ausdruck. Der Arcus $\frac{\varphi_1}{\varphi_{-1}}$ hingegen ist, wie man sich leicht überzeugt, gleich dem Winkel zwischen der $+X$-Achse und der Projektion der Spinrichtung in der XY-Ebene.

nach $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n$ $(= \pm 1)$ weisen. Dann ist also $\varphi_{s_1, \ldots, s_n} \equiv 0$, wenn nicht $s_1 = \sigma_1, \ldots, s_n = \sigma_n$ ist. Wie wahrscheinlich ist es nun, daß (beim Einschalten eines Magnetfeldes in der ξ-Richtung) sich die $n-1$ ersten Elektronen nach $\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}$ $(= \pm 1$, in bezug auf $\xi)$ einstellen?

Wenn $\Re$ eine Drehung ist, welche $+Z$ in ξ überführt, so ist diese Wahrscheinlichkeit, an $n-1$ Elektronen formuliert *,

$$\int \left| {}^{n-1}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, \sigma_1, \ldots, \sigma_{n-1}} \psi_{\sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 = \left| {}^{n-1}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, \sigma_1, \ldots, \sigma_{n-1}} \right|^2 = \cos^{2i} {}^1/_2 \beta \sin^{2j} {}^1/_2 \beta$$

(es gilt i-mal $\tau_\nu = \sigma_\nu$ und j-mal $\tau_\nu \neq \sigma_\nu$, $\nu = 1, \ldots, m-1$; α, β, γ sind die Eulerschen Drehwinkel von $\Re$); und an n Elektronen

$$\int \left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, 1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \psi_{\sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 + \int \left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, -1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \psi_{\sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 = \left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, 1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 + \left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, -1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2.$$

Hieraus folgt:

$$\left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, 1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 + \left| {}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, -1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n} \right|^2 = \cos^{2i} {}^1/_2 \beta \sin^{2j} {}^1/_2 \beta. \tag{1.}$$

Nun sind alle Matrizenelemente irreduzibler Darstellungen der Drehgruppe homogene Polynome in $\cos {}^1/_2 \beta$, $\sin {}^1/_2 \beta$, somit auch alle Matrizenelemente beliebiger Darstellungen (vgl. Anmerkung *, S. 210), also auch die ${}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, \pm 1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n}$. Daher ist ${}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, \pm 1, \sigma_1, \ldots, \sigma_n}$ durch $\cos^i {}^1/_2 \beta$ und $\sin^j {}^1/_2 \beta$ teilbar. Die Rolle des n kann aber in unseren Überlegungen jede andere Zahl $1, \ldots, n$ übernehmen, wählen wir diese so, daß i bzw. j möglichst groß wird, so ergibt sich:

${}^{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_n, \sigma_1, \ldots, \sigma_n}$ ist ein homogenes Polynom in $\cos {}^1/_2 \beta$, $\sin {}^1/_2 \beta$, und zwar ist es durch $\cos^i {}^1/_2 \beta$ und $\sin^j {}^1/_2 \beta$ teilbar, wo i bzw. j die Anzahl der $\tau_\nu = \sigma_\nu$ bzw. $\tau_\nu \neq \sigma_\nu$, $\nu = 1, \ldots, n$ ist (ausgenommen, wenn diese Anzahl $= n$ ist, d. h. wenn stets $\tau_\nu = \sigma_\nu$ oder stets $\tau_\nu = -\sigma_\nu$ ist — dann ist es um 1 kleiner).

2. Für $\beta = 0$ ist $\Re$ eine Drehung um die $+Z$-Achse, läßt also alle Spins $S^{(\nu)}_{+Z}$ invariant, d. h. es ist $\{\beta^{\nu(+Z)}_{s,t}\}$ mit $\{{}^{n}a^{(\Re)}_{s,t}\}$ vertauschbar, und somit $\{{}^{n}a^{(\Re)}_{s,t}\}$ eine Diagonalmatrix (die $\{\beta^{\nu(+Z)}_{s,t}\}$ sind von I. § 5 her bekannt). Es ist eine Darstellung der zweidimensionalen Drehgruppe (Drehwinkel $\alpha + \gamma$), daher haben seine Diagonalelemente, wie man leicht zeigt, die Form $e^{i\mu {}^1/_2 (\alpha+\gamma)}$. Es gilt also für $\beta = 0$

$${}^{n}a^{(\Re)}_{s,t} = e^{i\mu_s {}^1/_2 (\alpha+\gamma)} \delta_{s,t}.$$

* Wir müßten hier, und immer wieder im folgenden, über alle räumlichen Koordinaten integrieren; wir schreiben dafür kurz $\int$.

Andererseits entsteht die Matrix $\{{}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ durch Transformation (also linear) aus einer Aneinanderreihung irreduzibler Darstellungen der Drehgruppe (vgl. Anmerkung *, S. 210). Unter den dabei vorkommenden irreduziblen Darstellungen möge die höchstgradige den Grad m haben.

Es sei also

$$\{{}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\} = \{T_{s,u}\}\,\{J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\}\,\{T_{t,v}\}^{-1}$$

($\{T_{s,t}\}$ konstant, $\{J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\}$ eine Aneinanderreihung irreduzibler Matrizen), d. h.

$${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = \sum_{\substack{u_1,\ldots,u_n \\ v_1,\ldots,v_n}} J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\, T_{s,u}\, \overline{T}_{t,v}.$$

Insbesondere ist für ein Diagonalelement

$${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,s} = \sum_{u,v} J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\, T_{s,u}\, \overline{T}_{s,v}.$$

Die irreduzible Darstellung höchsten Grades, die in $J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}$ vorkommt, sei vom Grade m. Ihr letztes Diagonalelement ist $e^{i(m-1)\,1/2\,(\alpha+\gamma)} f_{m-2,\,m-1}(\beta) = e^{i(m-1)\,1/2\,(\alpha+\gamma)} \cos^{m-1}{}^1/_2\,\beta$ (wie dies etwa aus den Rekursionsformeln bei E. Wigner, l. c., hervorgeht).

In der irreduziblen Darstellung höchsten Grades, $q = m$, kommt $e^{i(m-1)\,1/2\,(\alpha+\gamma)} \cos^{m-1}{}^1/_2\,\beta$ vor, etwa als $J^{\mathfrak{R}}_{\bar{u}\,\bar{u}}$, es sei $T_{\bar{s},\bar{u}} \neq 0$, und wir betrachten ${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{\bar{s},\bar{s}}$. Dann hat für $\beta = 0$ $J^{(\mathfrak{R})}_{\bar{u}\,\bar{u}}$ den Koeffizienten $|T_{\bar{s},\bar{u}}|^2$, und $e^{ip\,1/2\,(\alpha+\gamma)}$ den Koeffizienten $\sum^1 |T_{\bar{s},u}|^2$, $\sum'$ erstreckt über alle u mit $J^{(\mathfrak{R})}_{u,u} = e^{ip\,1/2\,(\alpha+\gamma)} \cos^{p-1}{}^1/_2\,\beta$. Daher hat $e^{i(m-1)\,1/2\,(\alpha+\gamma)}$ einen Koeffizienten $\neq 0$, es ist $\mu_z = m-1$, und alle anderen $e^{ip\,1/2\,(\alpha+\gamma)}$ haben den Koeffizienten 0. Daher ist $T_{\bar{s},u} = 0$, wenn nicht $J^{(\mathfrak{R})}_{u,u}$ das Diagonalelement mit $e^{i(m-1)\,1/2\,(\alpha+\gamma)}$ (d. h. das letzte) einer irreduziblen Darstellung höchsten Grades ($= m$) ist.

Wenn nun nicht mehr $\beta = 0$ ist, so wird

$${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{\bar{s},\bar{s}} = \sum J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\, T_{\bar{s},u}\, \overline{T}_{\bar{s},v}.$$

Hier ist $T_{\bar{s},u} = 0$ bzw. $T_{\bar{s},v} = 0$, wenn nicht u, v von der oben genannten Art sind; $J^{(\mathfrak{R})}_{u,v} = 0$, wenn sie es sind, aber $u \neq v$*. Daher haben wir ($\sum'$ erstreckt sich auf die genannten u)

$${}^n a^{(\mathfrak{R})}_{\bar{s},\bar{s}} = \sum' J^{(\mathfrak{R})}_{u,u} |T_{\bar{s},u}|^2 = \text{const.}\, e^{i(m-1)\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos^{m-1}{}^1/_2\,\beta.$$

Da für $\alpha = \beta = \gamma = 0$ $\{{}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ die Einheit ist, ist diese Konstante $= 1$.

* Dann geht die Zeile u durch eine andere irreduzible Darstellung in $\{J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\}$ als die Spalte v, so daß $J^{(\mathfrak{R})}_{u,v}$ außerhalb der irreduziblen Darstellung liegt und verschwindet.

3. Aus der Gleichung (I.) in § 1 und der Schlußgleichung von § 2 folgt:

$$\left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_n}\right|^2 = \cos^{2(m-2)}\tfrac{1}{2}\beta$$

$$\left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_n}\right|^2 + \left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_n}\right|^2 = \cos^{2(n-1)}\tfrac{1}{2}\beta,$$

$$\left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_{n-1},\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_{n-1},-\bar{s}_n}\right|^2 + \left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_{n-1},\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_{n-1},\bar{s}_n}\right|^2$$
$$= \cos^{2(n-2)}\tfrac{1}{2}\beta\sin^2\tfrac{1}{2}\beta,$$

also:

$$\cos^{2(m-1)}\tfrac{1}{2}\beta - \left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots\bar{s}_{n-1},\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_{n-1},-\bar{s}_n}\right|^2$$
$$= \cos^{2(n-1)}\tfrac{1}{2}\beta - \cos^{2(n-2)}\tfrac{1}{2}\beta\sin^2\tfrac{1}{2}\beta,$$

d. h., wenn wir $\cos^2\frac{1}{2}\beta = x$ setzen:

$$\left|{}^{n}a^{(\Re)}_{\bar{s}_1,\ldots,\bar{s}_{n-1},\bar{s}_n;\,\bar{s}_1,\ldots,-\bar{s}_{n-1},-\bar{s}_n}\right|^2 = x^{m-1} - 2x^{n-1} + x^{n-2}.$$

Die rechte Seite muß also für alle $0 \leqq x \leqq 1 \geqq 0$ sein, woraus, wie man leicht einsieht, $m \leqq n+1$ folgt*.

Somit hat jede in $\{J^{(\Re)}_{u,v}\}$ vorkommende irreduzible Darstellung einen Grad $\leqq n+1$. Die $\{{}^{n}a^{(\Re)}_{s,t}\}$ sind also (in ihrer Abhängigkeit von β) Polynome von $\cos\frac{1}{2}\beta$, $\sin\frac{1}{2}\beta$ vom Grade $\leqq n$. Daher ist (vgl. das Schlußresultat von § 1)

$${}^{n}a^{(\Re)}_{s,t} = C_{s,t}(\alpha,\gamma)\cdot\cos^{i}\tfrac{1}{2}\beta\sin^{j}\tfrac{1}{2}\beta \qquad \text{(II.)}$$

(i bzw. j ist die Anzahl der $\nu = 1, \ldots, n$ mit $s_\nu = t_\nu$ bzw. $s_\nu \neq t_\nu$), ausgenommen für $s_1 = t_1, \ldots, s_n = t_n$ und $s_1 = -t_1, \ldots, s_n = -t_n$. In diesen Fällen ist

$${}^{n}a^{(\Re)}_{s,s} = C_{s,s}(\alpha,\gamma)\cdot\cos^{n-1}\tfrac{1}{2}\beta \quad (d_s\cos\tfrac{1}{2}\beta + e_s\sin\tfrac{1}{2}\beta)$$

$${}^{n}a^{(\Re)}_{s,-s} = C_{s,s}(\alpha,\gamma)\cdot\sin^{n-1}\tfrac{1}{2}\beta \quad (f_s\cos\tfrac{1}{2}\beta + g_s\sin\tfrac{1}{2}\beta)$$

Durch Anwendung (I.) in § 1 ergibt sich aber $e_s = 0$, $f_s = 0$, so daß unsere Gleichung (II.) stets gilt.

4. Für $\alpha = \gamma = 0$ hat $\{{}^{n}a^{(\Re)}_{s,t}\}$ die Spur, d. h. Summe der Diagonalelemente

$$\text{const}\cdot\cos^{n}\tfrac{1}{2}\beta.$$

Für $\beta = 0$ ist es die Einheitsmatrix, seine Spur 2^n, also ist die Konstante 2^n. Dieselbe Spur hat nun (für $\alpha = \gamma = 0$) die Matrix

$$\{{}^{1}a^{(\Re)}_{s_1 s_1},\ \ldots,\ {}^{1}a^{(\Re)}_{s_n t_n}\},$$

---

* $x^{m-1} - 2x^{n-1} + x^{n-2}$ ist für $x = 1$ gleich 0, daher muß seine Derivierte daselbst $\leqq 0$ sein:

$$m-1-2(n-1)+n-2 \leqq 0,\ m \leqq n+1.$$

mit der wir Übereinstimmen beweisen wollen. Beide Spuren sind Linearkombinationen der Spuren der in den betreffenden Darstellungen enthaltenen irreduziblen Darstellungen, beide Darstellungen enthalten somit dieselben irreduziblen Darstellungen (und können daher ineinander transformiert werden), wenn die Spuren der irreduziblen Darstellung der Drehgruppe auch für $\alpha = \gamma = 0$ voneinander linear unabhängig sind. Dies ist aber der Fall: die irreduzibe Darstellung vom Grade q hat für $\alpha = \gamma = 0$ die Spur $q \cos^{q-1} {}^1/_2 \beta$ (vgl. Anmerkung *, S. 210). Damit steht bereits die orthogonale Transformierbarkeit (wenn auch noch nicht die Gleichheit) unserer Matrix in die gewünschte fest.

Für $\beta = 0$ ist (vgl. § 2)

$$ {}^n a^{(\Re)}_{s,t} = e^{i \mu_s {}^1/_2 (\alpha + \gamma)} \delta_{s,t} $$

und die Drehung mit den Drehwinkeln α, β, γ ist das Produkt solcher mit den Drehwinkeln $\alpha, 0, 0$; $0, \beta, 0$; $\gamma, 0, 0$*; daher ist allgemein

$$ \begin{aligned} {}^n a^{(\Re)}_{s,t} &= e^{i \mu_s {}^1/_2 \alpha} \cdot C_{s,t}\,(0,0) \cos^{i} {}^1/_2 \beta \sin^{j} {}^1/_2 \beta \cdot e^{i \mu_t {}^1/_2 \gamma} \\ &= C_{s,t} e^{i (\mu_s {}^1/_2 \alpha + \mu_t {}^1/_2 \gamma)} \cos^{i} {}^1/_2 \beta \sin^{j} {}^1/_2 \beta, \end{aligned} $$

und dabei ist $C^{(\Re)}_{s,t}$ konstant. Wenn wir $\alpha = \beta = \gamma = 0$ setzen, so ist $\left\{ {}^n a^{(\Re)}_{s,t} \right\}$ die Einheitsmatrix: daher sind die $C^{(\Re)}_{s,s} = 1$.

Die Spur von $\left\{ {}^n a^{(\Re)}_{s,t} \right\}$ ist somit

$$ \sum_s e^{i \mu_s \frac{\alpha + \gamma}{2}} \cdot \cos^{n} {}^1/_2 \beta, $$

und dies muß gleich der Spur von $\left\{ {}^1 a^{(\Re)}_{s_1 t_1}, \ldots, {}^1 a^{(\Re)}_{s_n t_n} \right\}$,

$$ \sum_s e^{i (\sum_\nu s_\nu) \frac{\alpha + \gamma}{2}} \cdot \cos^{n} {}^1/_2 \beta $$

sein. Daher stimmen die μ_s mit den $\sum_\nu s_\nu$ bis auf die Reihenfolge überein; d. h. es gibt eine eindeutige und umkehrbare Zuordnung $s \to \tilde{s}$ aller Komplexe $s = s_1, \ldots, s_n$ $(s_1, \ldots, \pm 1)$ zu sich selbst, so daß $\mu_s = \sum_\nu \tilde{s}_\nu$ ist. Wir sehen also: $\left\{ {}^n a^{(\Re)}_{s,t} \right\}$ kann sich von $\left\{ {}^1 a^{(\Re)}_{s_1 t_1}, \ldots, {}^1 a^{(\Re)}_{s_n t_n} \right\}$ nur in konstanten Faktoren vor den Elementen, sowie einer (gemeinsamen) Permutation aller Zeilen und Spalten unterscheiden. Die dafür noch übrigen Möglichkeiten gilt es nun weiter einzuengen.

5. Betrachten wir einen Zustand der n Elektronen, in dem alle Spins in Richtung der $\pm Z$-Achse orientiert sind, aber zwei Orientierungs-

* Das heißt: Um die Z-Achse mit α, um die X-Achse mit β, um die Z-Achse mit γ; das ist ja die Definition der Eulerschen Drehwinkel.

kombinationen möglich sind: $s_1, \ldots, s_n$ und $r_1, \ldots, r_n$. Die „Wellenfunktion“ φ sei also den Bedingungen

$$\varphi_{t_1, \ldots, t_n} \equiv 0 \quad \text{für} \quad t_1, \cdots, t_n \neq \begin{cases} s_1, \ldots, s_n \\ r_1, \ldots, r_n \end{cases}$$

unterworfen. Wir nehmen weiter vorläufig $s_n = t_n = 1$ an, dann hat das n-te Elektron sicher den Spin in Richtung der $+Z$-Achse — wir können also von ihm absehen, und auch die $n-1$ ersten Elektronen durch eine „Wellenfunktion“ φ^* mit

$$\varphi^*_{t_1, \ldots, t_{n-1}} \equiv 0 \quad \text{für} \quad t_1, \ldots, t_{n-1} \neq \begin{cases} s_1, \ldots, s_{n-1} \\ r_1, \ldots, s_{n-1} \end{cases}$$

charakterisieren. Wie wahrscheinlich ist es nun, daß (beim Einschalten eines Magnetfeldes in der ξ-Richtung) sich die $n-1$ ersten Elektronen $\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}$ ($= \pm 1$ in bezug auf ξ) einstellen?

Wenn $\Re$ eine Drehung ist, welche $+Z$ in ξ überführt, so ist diese Wahrscheinlichkeit, an $n-1$ Elektronen formuliert†,

$$\int^* \Big| {}_{n-1}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, s_1, \ldots, s_{n-1}} \varphi^*_{s_1, \ldots, s_{n-1}} + {}_{n-1}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}, r_1, \ldots, r_{n-1}} \varphi^*_{r_1, \ldots, r_{n-1}} \Big|^2,$$

und in n-Elektronen

$$\begin{aligned} \int \Big| & {}_{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}\,1, s_1, \ldots, s_{n-1}\,1} \varphi_{s_1, \ldots, s_{n-1}\,1} \\ & + {}_{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}\,1, r_1, \ldots, r_{n-1}\,1} \varphi_{r_1, \ldots, r_{n-1}\,1} \Big|^2 \\ & + \int \Big| {}_{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}-1, s_1, \ldots, s_{n-1}\,1} \varphi_{s_1, \ldots, s_{n-1}\,1} \\ & + {}_{n}a^{(\Re)}_{\tau_1, \ldots, \tau_{n-1}-1, r_1, \ldots, r_{n-1}\,1} \varphi_{r_1, \ldots, r_{n-1}\,1} \Big|^2. \end{aligned}$$

Diese beiden Ausdrücke sollen nun gleich sein. Um überflüssige Rechnungen zu vermeiden, setzen wir $\alpha = 0$, $\beta = \pi/2$ und betrachten die Abhängigkeit von γ:

$${}_{n-1}a^{(\Re)}_{u_1, \ldots, u_{n-1}, v_1, \ldots, v_{n-1}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2^n}} e^{i \sum v_\nu \cdot 1/2 \gamma},$$

$${}_{n}a^{(\Re)}_{u_1, \ldots, u_n, v_1, \ldots, v_n} = c_{u,v} \frac{1}{\sqrt{2^n}} e^{i \mu_\nu \cdot 1/2 \gamma}.$$

Man sieht sofort, daß der erste Ausdruck darum ein lineares Aggregat von $1, e^{\pm i (\sum s_\nu - \sum t_\nu) 1/2 \gamma}$ ist, der zweite aber eines von $1, e^{\pm i (u_s - \mu_r) 1/2 \gamma}$. Daher ist

$$\mu_s - \mu_r = \pm (\sum s_\nu - \sum r_\nu). \qquad \text{(III.)}$$

† Die Integration über alle räumlichen Koordinaten werde durch $\int$, die über diejenigen der $n-1$ ersten Elektronen durch $\int^*$ andedeutet.

Dieses für $s_n = r_n = 1$ bewiesene Resultat gilt natürlich ebenso für $s_n = r_n = -1$; also braucht man nur $s_n = r_n$. Ferner kann die Rolle von n von jeder Zahl $1, \ldots, n$ übernommen werden, daher gilt (III.) immer, wenn es ein $\nu = 1, \ldots, n$ mit $s_\nu = r_\nu$ gibt. D. h. solange nicht $s_1 = -r_1, \ldots, s_n = -r_n$ ist.

Hieraus und aus der Feststellung am Schlusse von § 4 folgt aber, daß stets $\mu_s = \sum s_\nu$ oder stets $\mu_s = -\sum s_\nu$ ist*. Es gilt also:

$$ {}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = C_{s,t}\, e^{\pm i\left(\sum s_\nu \cdot \frac{\alpha}{2} + \sum t_\nu \cdot \frac{\gamma}{2}\right)} \cos^{j\,1/2}\beta \sin^{j\,1/2}\beta $$

(stets $+$ oder stets $-$), d. h. stets

$$ {}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = C'_{s,t}\, {}^1a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,t_1}, \ldots, {}^1a^{(\mathfrak{R})}_{s_n,t_n}, $$

oder stets

$$ {}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = C'_{s,t}\, {}^1a^{(\mathfrak{R})}_{-s_1,-t_1}, \ldots, {}^1a^{(\mathfrak{R})}_{-s_n,-t_n}. $$

Da $\{{}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ durch Transformation aus $\{{}^1a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,t_1}, \ldots, {}^1a^{(\mathfrak{R})}_{s_n,t_n}\} = \{A^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ entsteht, etwa mittels der konstanten orthogonalen Matrix $\{T_{su}\}$, so ist

$$ {}^n a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = \sum_{uv} A^{(\mathfrak{R})}_{uv}\, T_{su}\, \overline{T}_{tv}, $$

also

$$ C'_{s,t}\, A^{(\mathfrak{R})}_{s,t} \text{ bzw. } C'_{s,t}\, A^{(\mathfrak{R})}_{-s,-t} = \sum_{u,v} A^{(\mathfrak{R})}_{u,v}\, T_{su}\, \overline{T}_{tv}. $$

Nun gibt es unter den $A^{(\mathfrak{R})}_{u,v}$ zwar gleiche**, aber die (bis aufs Vorzeichen) voneinander verschiedenen sind offenbar linear unabhängig; daher bleibt die obige Gleichung bestehen, wenn wir alle $A^{(\mathfrak{R})}_{u,v}$ durch 1 ersetzen:

$$ C'_{s,t} = \sum_{u,v} T_{s,u}\, \overline{T}_{t,v} = \Big(\sum_u T_{s,u}\Big)\Big(\overline{\sum_v T_{t,v}}\Big) = d_s\, \bar{d}_t. $$

---

* Dieser Schluß gelingt in der Tat mühelos für $n > 2$, für $n = 2$ wäre aber zunächst auch die Möglichkeit

$$ \mu_{1,1} = \mu_{-1,-1} = 0,\ \mu_{1,-1} = \pm 2,\ \mu_{-1,1} = \mp 2 $$

zu erwägen. Indessen folgte hieraus für $n = 3$ mit der vorhin benutzten Methode

$$ \mu_{1,-1,1} - \mu_{-1,1,1} = \mu_{1,-1} - \mu_{-1,1} = \pm 4, $$

und durch zykliche Vertauschung der drei Indizes

$$ \mu_{-1,1,1} - \mu_{1,1,-1} = \pm 4,\ \mu_{1,1,-1} - \mu_{1,-1,1} = \pm 4 $$

(diese drei $\pm$ sind voneinander unabhängig). Durch Addition wird hieraus $0 = \pm 4 \pm 4 \pm 4$, was offenkundig unmöglich ist.

** Aus der Formel für ${}^1a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,t_1}$ folgt:

$$ A^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = \pm\, e^{i\left(\sum s_\nu \cdot \frac{\alpha}{2} + \sum t_\nu \cdot \frac{\gamma}{2}\right)} \cos^{j\,1/2}\beta \sin^{j\,1/2}\beta, $$

Unser Schlußresultat ist also:

$$ {}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s,t} = d_s \bar{d}_t \cdot {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,t_1}, \ldots, {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{s_n,t_n}, \qquad \text{(IV.)} $$

oder stets

$$ = d_s \bar{d}_t \cdot {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{-s_1,-t_1}, \ldots, {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{-s_n,-t_n}. \qquad \text{(IV.)} $$

Wegen der Orthogonalität muß außerdem

$$ |d_1| = \cdots = |d_n| = 1 $$

sein.

6. Weiter als bis zur Gleichung (IV.) können wir direkt nicht gelangen: auch für $n = 1$ (II, § 1) blieb eine entsprechende Ungewißheit zurück. Hier wie dort genügt aber eine Transformation mit der Matrix

$$ \{d_s \delta_{s,t}\} \quad \text{bzw.} \quad \{d_s \delta_{s,-t}\}, $$

um zur gewünschten Matrix zu kommen. Wenn wir daher alle Wellenfunktion φ durch ψ ersetzen

$$ \varphi_s = d_s \psi_s \quad \text{bzw.} \quad \varphi_s = d_s \psi_{-s}{}^{*}, $$

so gewinnt erstens $\{{}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ die gewünschte Form, zweitens gehen alle $S^{(\nu)}_{+z}$ in sich selbst über, und drittens alle spinfreien Operatoren gleichfalls. D. h.: wir können bei ungeändertem „Koordinatensystem" die gewünschte Form von $\{{}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ erreichen.

Damit sind wir am Ziele: $\{{}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s,t}\}$ ist für alle n bestimmt.

IV. Folgerungen.

1. Wir bestimmen zunächst die $S^{(\nu)}_{\xi}$ für beliebiges n, d. h. die Matrix $\{\beta^{\nu(\xi)}_{s,t}\}$. Wenn die Anweisung am Schlusse von I, § 1 befolgt wird, so ergibt sich für die Richtung ξ mit den Richtungskosinusen u, v, w ohne weiteres der Wert dieser Matrix; es ist aber zweckmäßiger, gleich die Wirkung des Operators $S^{(\nu)}_{\xi}$ hinzuschreiben (die hervorgehobene Stelle ist die ν-te):

$$ S^{(\nu)}_{\xi}\, \varphi = \psi, $$

$$ \psi_{s_1,\ldots,1,\ldots,s_n} = w\, \varphi_{s_1,\ldots,1,\ldots,s_n} + (u - iv)\, \varphi_{s_1,\ldots,-1,\ldots,s_n}, $$

$$ \psi_{s_1,\ldots,-1,\ldots,s_n} = (u + iv)\, \varphi_{s_1,\ldots,1,\ldots,s_n} - w_{s_1,\ldots,-1,\ldots,s_n}. $$

---

wobei i bzw. j die Zahl der ν mit $s_\nu = t_\nu$ bzw. $s_\nu \neq t_\nu$ ist und $+$ bzw. $-$ zu wählen ist, je nachdem für eine gerade oder ungerade Anzahl von ν

$$ s_\nu = 1,\ t_\nu = -1 $$

gilt. (Eine Verwechslung der imaginären Einheit i mit unserem i ist wohl nicht zu befürchten.)

* Für $s = s_1, \ldots, s_n$ ist $-s = -s_1, \ldots, -s_n$; weiter setzen wir $\delta_{s,t} = 1$ für $s_1 = t_1, \ldots, s_n = t_n$, sonst $= 0$.

Somit benimmt sich das ν-te Elektron genau so wie in II, d. h. als ob die $n-1$ anderen nicht da wären; insbesondere ist wieder

$$S_\xi^{(\nu)} = u\, S_{+X}^{(\nu)} + v\, S_{+Y}^{(\nu)} + w\, S_{+Z}^{(\nu)}.$$

2. Für die Anwendungen wird es von Wichtigkeit sein, die in $\left\{{}^n a_{s,t}^{(\mathfrak{R})}\right\}$ enthaltenen irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe zu kennen; dies gelingt leicht, da sich seine Spur aus deren Spuren additiv zusammensetzt. Wir setzen sogar $\beta = \gamma = 0$, dann hat $\left\{{}^n a_{s,t}^{(\mathfrak{R})}\right\}$ die Spur

$$\sum_s e^{i \sum s_\nu \cdot \frac{\alpha}{2}} = \sum_{x=0}^{n} \binom{n}{x} e^{i(2x-n)\frac{\alpha}{2}},$$

während die irreduzible Darstellung vom Grade q die Spur

$$\sum_{x=0}^{q-1} e^{i(2x-q+1)\frac{\alpha}{2}}$$

hat. Wenn somit in $\left\{{}^n a_{s,t}^{(\mathfrak{R})}\right\}$ die irreduzible Darstellung vom Grade q genau N_q-mal vorkommt, so ist

$$\sum_{x=0}^{n} \binom{n}{x} e^{i(2x-n)\frac{\alpha}{2}} = \sum_q N_q \cdot \sum_{x=0}^{q-1} e^{i(2x-q+1)\frac{\alpha}{2}}.$$

Hieraus folgt sofort, daß nur Darstellungen der Grade $q = 1, \ldots, n+1$ vorkommen (was wir von III, § 3 her sowieso wußten), und daß dann

$$N_q = 0, \quad \text{für gerades } n-q,$$

$$= \binom{n}{\frac{n-q+1}{2}} - \binom{n}{\frac{n-q-1}{2}}, \quad \text{für ungerades } n-q$$

ist. Die vorkommenden irreduziblen Darstellungen haben also die Grade $n+1, n-1, n-3, \ldots$ und die Vielfachheiten $1, n-1, \frac{n(n-3)}{2}, \ldots$

Man beachte, daß für gerade n nur eindeutige irreduzible Darstellungen vorkommen, und für ungerade n nur zweideutige.

Göttingen und Berlin, Dezember 1927.

Das Krypton- und Xenonspektrum im äußersten Ultraviolett.

Von **J. H. Abbink** in Eindhoven und **H. B. Dorgelo** in Delft.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1928.)

Krypton und Xenon sind mit Hilfe eines Vakuumgitterspektrographen im äußersten Ultraviolett untersucht worden, und zwar im Wellenlängengebiet 1500 bis 500 Å.-E. Als Lichtquellen wurden Glimmlicht-, Säulen- und Kondensatorentladungen verwendet, während mehrere Vergleichsspektren aufgenommen sind. Außer den Resonanzlinien werden noch einige Linien der „ersten" Spektren des Kryptons und des Xenons gefunden, weiter noch viele andere Kr- und X-Linien. Eine Methode zur Bestimmung der Wellenlängen der auf den photographischen Platten vorkommenden Spektrallinien wird gegeben. Verschiedene von L. B. Taylor dem Kryptonspektrum zugeschriebene Linien müssen unseres Erachtens dem Xenon zugeteilt werden. Aus den Aufnahmen werden die Ionisierungsspannungen der Gase abgeleitet: Krypton 13,9 Volt; Xenon 12,0 Volt.

§ 1. Einleitung. Vor einiger Zeit wurden von Hertz und Abbink in einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften* die Wellenlängen der Resonanzlinien der Edelgase mitgeteilt.

Im Anschluß daran wurden von uns die Spektren dieser Gase im äußersten Ultraviolett einer ausgedehnten Untersuchung unterworfen. Die Resultate betreffs Neon und Helium** und Argon*** sind von uns bereits publiziert worden. Jetzt ist es möglich, die von Krypton und Xenon mitzuteilen.

Bei der Untersuchung dieser Gase haben wir wieder den auch früher verwendeten Vakuumspektrographen**** benutzt.

Schon in unserer Veröffentlichung über das Argonspektrum haben wir auf die Schwierigkeit hingewiesen, die Argonlinien von Linien von „Verunreinigungen" zu unterscheiden. Noch schwieriger war diese Unterscheidung bei den Spektren des Kryptons und Xenons. Weil außerdem das benutzte Krypton nicht ganz xenonfrei und das Xenon nicht absolut kryptonfrei war, kam noch die Schwierigkeit dazu, daß auf unseren Krypton- und Xenonaufnahmen gemeinschaftliche Linien vorkamen. Die Weise, auf welche unsere Untersuchungen ausgeführt wurden, ermöglichte

---

* G. Hertz und J. H. Abbink, Naturw. **14**, 648, 1926.

** H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, Physica **6**, 150, 1926; ZS. f. Phys. **37**, 667, 1926.

*** Dieselben, Physica **7**, 1, 1927; ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927.

**** G. Hertz, Physica **5**, 189, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925.

es uns, sowohl die Krypton- und Xenonlinien von „Verunreinigungslinien“ zu scheiden, als auch die gemeinschaftlichen Linien zu identifizieren.

§ 2. Experimenteller Teil. Die Gase Krypton und Xenon sind bei unseren Aufnahmen fast ausschließlich als Beimischung zu Neon verwendet.

Ebenso wie bei der Untersuchung des Argonspektrums wurden auch jetzt verschiedene Vergleichsspektren aufgenommen (z. B. Neon, Helium und Argon), einerseits zur Unterscheidung der Linien, die zu „Verunreinigungen“ gehören, andererseits zur Erzeugung von Standardlinien (s. § 3) zur Wellenlängenermittlung der Krypton- und Xenonlinien.

Weiter wurden wieder verschiedene Entladungsformen verwendet, um das Verhalten der Spektren bei verschiedenen Anregungsbedingungen zu beurteilen. Dazu haben wir fast ausschließlich Glimmlicht- und Säulenentladungen benutzt; einige Aufnahmen mit kondensierten Entladungen lieferten nicht viel Neues. Für die Beschreibung der verschiedenen benutzten Entladungsformen verweisen wir auf unsere Mitteilung über das „rote“ und „blaue“ Argonspektrum im äußersten Ultraviolett*.

§ 3. Ermittlung der Wellenlängen der Spektrallinien. Auf einem Komparator werden die verschiedenen Spektrallinien ausgemessen, worauf die gefundenen Abstände mit Hilfe eines bestimmten Faktors 17,5 Å.-E./mm** auf Wellenlängendifferenzen umgerechnet werden.

Da aber diese Wellenlängendifferenzen nicht genau mit den Abständen auf der photographischen Platte proportional sind, muß für die gefundenen Unterschiede noch eine Korrektion angebracht werden, welche außer vom Stand des Spektrographen (α = Winkelverdrehung des Gitters und der photographischen Platte, s. Fig. 1) auch von der Stelle der Spektrallinie auf der photographischen Platte (x = Abstand der Linie vom Plattenrand an der kurzwelligen Seite) abhängig ist: $\lambda_{korr} = f(\alpha, x)$. Für jedes α, d. h. für jedes Wellenlängengebiet kann also eine Korrektionskurve $\lambda_{korr} = f(x)$ konstruiert werden.

---

* H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, Physica **7**, 1, 1927; ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927.

** Im Nullstand befindet sich der Spalt im Krümmungsmittelpunkt des Gitters. In einem Stand, wobei das Gitter um einen Winkel α aus dem Nullstand gedreht ist [dabei soll nach Fig. 1 auch die photographische Platte um einen Winkel α um den Spalt gedreht sein, während das Gitter um ein Stück $R(1 - \cos\alpha)$ in die Richtung Gitter–Spalt verschoben sein soll] ist die Wellenlänge einer Spektrallinie auf einem Abstand x vom Rand der kurzwelligen Seite der Platte: $\lambda = e \sin\alpha + \sin(\alpha + \beta)$, das ist annähernd (weil α und β klein sind) $= 2e \sin\alpha + e\beta$, also $\partial\lambda = e\partial\beta$. Außerdem ist annähernd: $\partial x = R\partial\beta$, so daß $\partial\lambda/\partial x = e/R = 0{,}001763$ mm/1007,7 mm = 17,5 Å/mm.

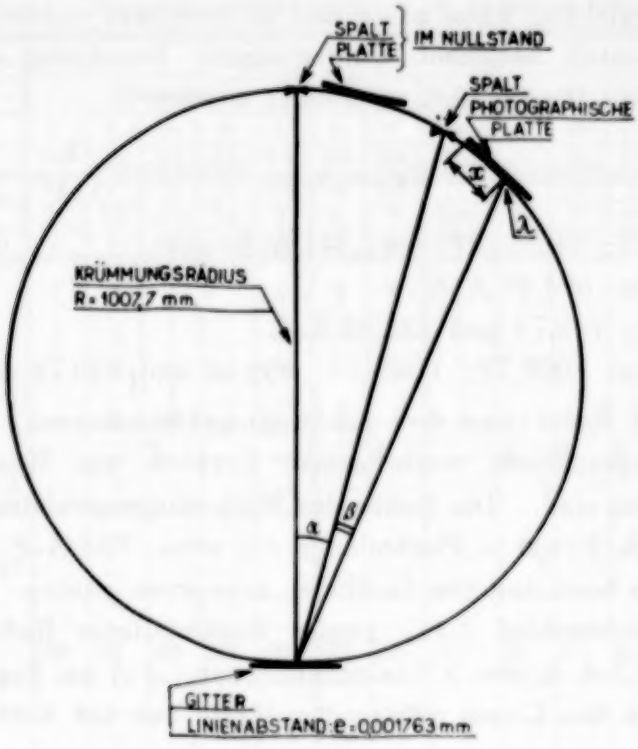

SPALT
PLATTE
IM NULLSTAND
SPALT
PHOTOGRAPHISCHE
PLATTE
x
λ
KRÜMMUNGSRADIUS
R = 1007,7 mm
α
β
GITTER
LINIENABSTAND: e = 0,001763 mm

Fig. 1.

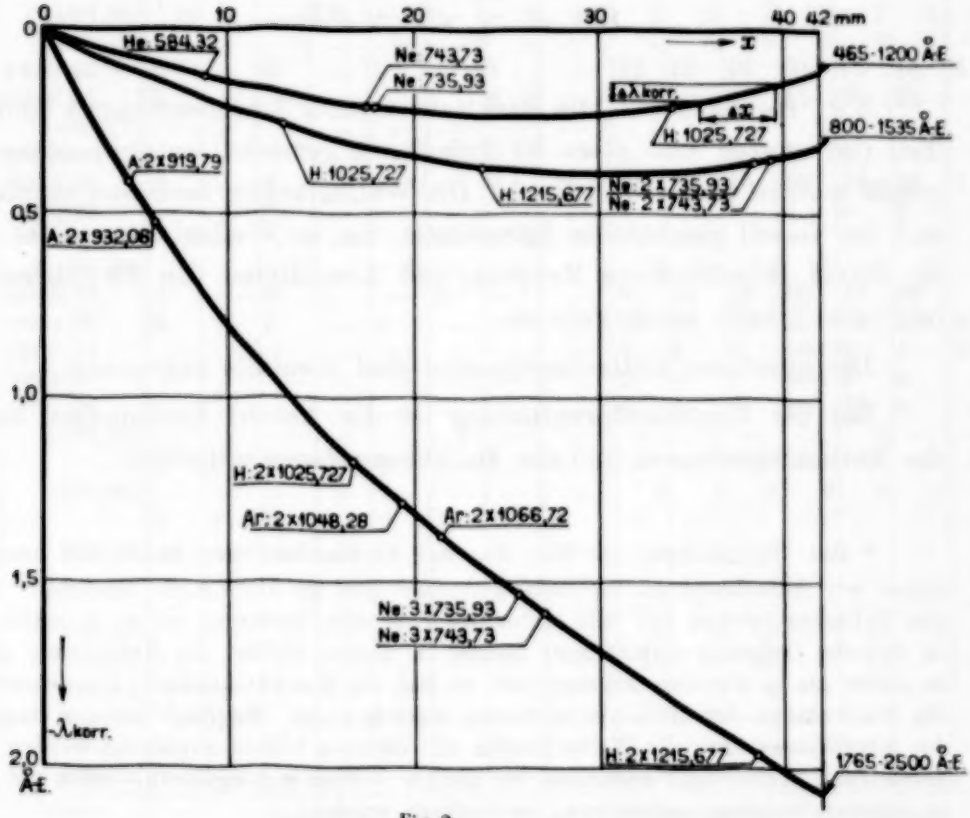

0
10
20
30
40 42 mm
x
0
0,5
1,0
1,5
2,0
Å.E.
He 584,32
Ne 743,73
Ne 735,93
Δλ korr.
Δx
H 1025,727
465-1200 Å.E.
800-1535 Å.E.
A 2x919,79
H 1025,727
H 1215,677
Ne 2x735,93
Ne 2x743,73
A 2x932,08
H 2x1025,727
Ar 2x1048,28
Ar 2x1066,72
Ne 3x735,93
Ne 3x743,73
λkorr.
H 2x1215,677
1765-2500 Å.E.

Fig. 2.

Diese Beziehung kann aus e und R berechnet werden, ist von uns aber experimentell bestimmt worden durch Benutzung verschiedener Standardlinien. Hierfür sind verwendet worden*:

einige Wasserstofflinien der Reihe: $\nu = 109678{,}3 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right) \mathrm{cm}^{-1}$, also

$\lambda = 1215{,}677$; $1025{,}727$; $942{,}541$ Å.-E. usw.;
die Heliumlinie: 584,32 Å.-E.;
die Neonlinien: 743,73 und 735,93 Å.-E.;
die Argonlinien: 1066,72; 1048,28; 932,06 und 919,79 Å.-E.

In Fig. 2 findet man drei solche Korrektionskurven, und zwar für die Wellenlängengebiete, worin unsere Krypton- und Xenonaufnahmen gemacht worden sind. Die Größe des Wellenlängengebietes jeder Platte beträgt 17,5 Å.-E./mm × Plattenlänge = etwa 735 Å.-E. Bei jeder Kurve sind die benutzten Standardlinien angegeben worden. Den exakten Wellenlängenunterschied ($\Delta\lambda$) zweier Spektrallinien findet man also, indem man 17,5 Å.-E./mm × Linienentfernung (Δx) um den Unterschied ($\Delta\lambda_{\mathrm{korr}}$) der zu den Linien gehörenden Werte aus der Korrektionskurve vermehrt:

$$\Delta\lambda = \frac{70}{4} \cdot \Delta x + \Delta\lambda_{\mathrm{korr}}.$$

§ 4. Resultate. Die Resultate unserer Untersuchungen sind zum Teil (im ganzen sind etwa 50 Aufnahmen gemacht worden) zusammengefaßt worden in der Tabelle 1. Die Wellenlängen, bestimmt gemäß § 3, und die visuell geschätzten Intensitäten der im Wellenlängengebiet 1500 bis 500 Å.-E. gefundenen Krypton- und Xenonlinien von 16 Platten sind in dieser Tabelle wiedergegeben.

Die benutzten Entladungsformen sind ebenfalls angegeben.

Bei der Kondensatorentladung ist die Anzahl Entladungen anstatt des Entladungsstromes und der Belichtungsdauer mitgeteilt.

---

* Die Wellenlängen der He-, Ne- und Ar-Standardlinien haben wir bestimmt, indem wir Aufnahmen im Wellenlängengebiet 500 bis 1235 Å.-E. machten. Außer den H-Linien (wovon auf jede Aufnahme eine oder mehrere, sei es in erster oder in höherer Ordnung vorkommen) kommt in diesem Gebiet die Heliumlinie sowohl in erster als in zweiter Ordnung vor, so daß die Korrektionskurve konstruiert und die Wellenlänge der He-Linie bestimmt werden kann. Zugleich können dann aus der Korrektionskurve die Wellenlängen der anderen Linien abgeleitet werden. Die gefundenen Werte sind außerdem für andere Wellenlängengebiete, worin sie auch in höherer Ordnung vorkommen, kontrolliert worden.

Tabelle 1. Krypton- und Xenonlinien im äußersten Ultraviolett.

Gas: Neon mit			Krypton								Xenon							
Entladungsform			Glimmlicht					Säule		Kond.	Glimmlicht						Säule	
Nummer			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Totaldruck (in mm)			2,0	2,5	2,1	2,5	2,5	2,5	0,9	2,5	2,7	2,6	2,6	2,7	2,4	2,6	1,5	1,6
Prozentsatz Kr oder X			12	7	60	10	15	10	100	7	2	2	5	50	18	12	50	18
Strom (in mA)			8	12	10	12	9	4	9	6000	10	10	10	10	9	10	7	8
Zeit (in Stunden u. Minuten)			2	2	1^{30}	2	1^{30}	2	2	Entl.	1^{30}	1^{30}	1^{30}	2	2	1^{30}	2	2
	×	**1469,61**	↑	↑	↑	**2**	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	**20**	↑	↑	**40**
		1295,56	↕	↕	↕	—	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	**10**	↕	↕	**10**
		1277,50†	↕	↕	↕	—	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	**6**	↕	↕	—
		1250,24	↕	↕	↕	—	↓	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	**5**	↓	↕	**4**
		1244,78	↕	↕	↕	—	—	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	7	10	↕	—
1235,85	×		↓	↓	↓	**15**	**30**	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	**5**	**7**	↓	**10**
	×	**1192,02**	**1**	—	**1**	—	—	—	**3**	—	**5**	**6**	**6**	**15**	**5**	—	**8**	**5**
		! 1183,14	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	4	7	5	—	—	—
?1177,71			—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
?1176,55			—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	×	?1170,43	—	—	0	—	—	—	—	—	3	5	4	4	3	4	1	2
?1168,53			—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
?1167,46			—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1164,90	×		**20**	**12**	**20**	**10**	**20**	**15**	**15**	**8**	**5**	**5**	**6**	**8**	**4**	**4**	**2**	**3**
	×	! 1158,48	—	—	0	—	—	—	—	—	6	7	8	8	7	—	—	—
		!? 1152,19	8	—	4	—	—	—	4	—	6	5	5	4	7	—	—	—
?1143,66			—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1134,89?†			—	—	—	—	—	—	**3**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1134,15?†			—	—	—	—	—	—	**3**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	×	! 1130,36	0	—	0	—	—	—	—	—	6	5	7	10	7	5	—	—
	×	1110,62	1	—	0	—	—	—	2	—	4	5	5	3	3	—	—	2
	×	**1100,46**?†	**6**	—	**6**	—	**7**	—	**0**	—	**12**	**12**	**12**	**60**	**15**	**15**	**4**	—
	×	**1088,94**	**3**	—	—	—	—	—	**0**	—	**12**	**10**	**12**	**15**	**10**	**15**	—	—
		! 1085,47	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	1	2	—	—	—
		1083,89	—	—	—	—	—	—	—	—	**6**	**5**	**5**	**6**	**4**	—	—	—
	×	**1074,50**	**3**	—	**4**	—	**4**	—	**0**	—	**15**	**15**	**15**	**40**	**15**	**10**	**1**	**0**
		1067,10	—	—	—	—	—	—	—	—	**3**	**6**	**7**	**8**	**5**	**6**	—	—
1066,68			4	—	7	—	4	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	×	! 1051,93	2	—	2	—	3	—	—	—	8	10	12	10	8	12	—	—
	×	**1048,18**	**5**	—	**6**	**1**	—	**6**	**5**	—	**8**	**15**	**18**	**50**	**10**	**20**	—	—
	×	**1041,30**	**3**	—	**3**	—	**1**	—	—	—	**12**	**12**	**15**	**20**	**12**	**10**	**0**	**0**
		1037,71	—	—	—	—	—	—	—	—	**5**	**4**	**8**	**10**	**8**	**4**	**0**	**0**
		1032,51	—	—	—	—	—	—	—	—	**2**	**4**	**7**	**10**	**8**	**6**	—	—
		1027,04	—	—	—	—	—	—	—	—	**4**	**5**	**8**	**10**	**10**	**8**	—	—
		1014,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	0	—	—	—
1003,54			**3**	**1**	**3**	—	**2**	**5**	**4**	**0**	—	—	—	—	—	—	—	—
		1003,36	—	—	—	—	—	—	—	—	3	4	6	2	6	4	—	—
1001,09			**3**	**1**	**3**	**2**	**2**	**7**	**4**	**0**	—	—	—	—	—	—	—	—
		992,13	—	—	—	—	—	—	—	—	4	8	3	—	—	—	—	—
?980,72			—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
?980,12			—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		976,66	—	—	—	—	—	—	—	—	6	8	10	—	10	5	—	—
		972,73	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	15	—	12	—	—	—
		971,84	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	2	—	3	—	—	—
964,93	×		20	10	15	8	6	—	—	12	—	2	—	—	—	—	—	—
963,36			**0**	—	**0**	—	**0**	**2**	**0**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		959,22	—	—	—	—	—	—	—	—	5	8	4	—	2	1	—	—

Krypton	Xenon
Wellenlänge (in Å.-E.)	

Geschätzte Intensität (←→: fällt außerhalb des Plattenbereichs; ×: kommt auf Kr- und X-Aufnahmen vor; ?†!✱: siehe § 5)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gas: Neon mit			Krypton								Xenon							
Entladungsform			Glimmlicht					Säule		Kond.	Glimmlicht						Säule	
Nummer			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Totaldruck (in mm)			2,0	2,5	2,1	2,5	2,5	2 5	0,9	2,5	2,7	2,6	2,6	2,7	2,4	2,6	1,5	1,6
Prozentsatz Kr oder X			12	7	60	10	15	10	100	7	2	2	5	50	18	12	50	18
Strom (in mA)			8	12	10	12	9	4	9	6000	10	10	10	10	9	10	7	8
Zeit (in Stunden u. Minuten)			2	2	1 30	2	1 30	2	2	Entl.	1 30	1 30	1 30	2	2	1 30	2	2
953,95			0	—	2	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
953,42 †			**2**	—	**2**	—	**0**	**3**	**0**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
946,57	×		**2**	—	**0**	—	**0**	**4**	**0**	—	**1**	**0**	—	—	—	—	—	—
945,43			**3**	**1**	**3**	—	**0**	**3**	**0**	**1**	—	—	—	—	—	—	—	—
?944,53			—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	×	939,16	1	—	—	—	0	—	—	—	8	12	12	—	8	5	—	—
	×	935,30	1	—	—	—	—	—	—	—	6	8	4	—	0	—	—	—
932,03			1	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		931,25	—	—	—	—	—	—	—	—	8	12	10	1	8	—	—	—
		925,85	—	—	—	—	—	—	—	—	10	15	—	—	—	2	—	—
919,75			4	—	4	1	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
917,40	×		6	10	4	5	9	—	—	0	1	6	3	—	—	—	—	—
	×	912,71	—	—	—	—	1	—	—	—	6	12	8	—	1	1	—	—
911,39			4	3	4	1	3	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
907,07			4	2	4	0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
904,17			3	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		898,12	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3	0	—	—	—	—	—
897,78			3	3	4	0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		895,92	—	—	—	—	—	—	—	—	3	6	2	—	0	—	—	—
		893,94	—	—	—	—	—	—	—	—	2	5	2	—	—	—	—	—
890,99	×		7	8	6	5	6	—	—	8	—	2	0	—	—	—	—	—
		887,24	—	—	—	—	—	—	—	—	6	10	6	—	1	—	—	—
886,29	×		10	10	8	7	7	—	—	10	—	3	1	—	—	—	—	—
884,13			3	3	1	1	1	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
876,63			0	0	0	0	↑	—	—	—	—	—	—	—	—	↑	—	—
		871,42	—	—	—	—		—	—	—	10	12	6	—	1		—	—
870,80			2	2	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
✱ 868,85	×		3	5	—	0		—	—	2	4	5	2	—	—		—	—
864,78	×		5	7	1	3		—	—	7	1	2	0	—	—		—	—
859,04			4	5	3	3		—	—	7	—	—	—	—	—		—	—
		858,46	—	—	—	—		—	—	—	0	0	—	—	—		—	—
	×	854,71	1	1	—	—		—	—	—	6	10	6	—	1		0	—
	×	852,91	—	0	—	—		—	—	—	2	4	1	—	0		—	—
850,31	×		2	3	—	—		—	—	0	—	0	—	—	—		—	—
844,06	×		6	7	—	3		—	—	3	2	4	1	—	—		—	—
		842,35	—	—	—	—		—	—	—	6	8	5	—	2		0	—
		840,20	—	—	—	—		—	—	—	1	2	0	—	—		—	—
		839,73	—	—	—	—		—	—	—	4	7	2	—	0		—	—
837,64			0	1	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
830,36	×		4	5	—	1		—	—	2	0	1	—	—	—		—	—
826,40	×		3	4	—	0		—	—	2	0	0	—	—	—		—	—
		824,83	—	—	—	—		—	—	—	2	3	1	—	—		—	—
		823,20	—	—	—	—		—	—	—	2	3	1	—	—		—	—
821,11			1	2	—	0		—	—	2	—	—	—	—	—		—	—
818,11	×		5	5	—	3		—	—	2	2	3	1	—	—		—	—
		805,95	—	—	—	—		—	—	—	6	10	5	—	—		—	—
		804,45	—	—	—	—	↓	—	—	—	6	10	5	—	—	↓	—	—

Krypton	Xenon
Wellenlänge (in Å.-E.)	

Geschätzte Intensität (←→: fällt außerhalb des Plattenbereichs; ×: kommt auf Kr- und X-Aufnahmen vor; ?†! ✱: siehe § 5)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gas: Neon mit			Krypton								Xenon							
Entladungsform			Glimmlicht					Säule		Kond.	Glimmlicht						Säule	
Nummer			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Totaldruck (in mm)			2,0	2,5	2,1	2,5	2,5	2,5	0,9	2,5	2,7	2,6	2,6	2,7	2,4	2,6	1,5	1,6
Prozentsatz Kr oder X			12	7	60	10	15	10	100	7	2	2	5	50	18	12	50	18
Strom (in mA)			8	12	10	12	9	4	9	6000	10	10	10	10	9	10	7	8
Zeit (in Stunden u. Minuten)			2	2	1^{30}	2	1^{30}	2	2	Entl.	1^{30}	1^{30}	1^{30}	2	2	1^{30}	2	2
		803,01	—	—	—	—	↑	—	—	—	6	10	5	—	—	↑	0	—
		801,93	—	—	—	—	‖	—	—	—	0	0	—	—	—	‖	—	—
799,10	×	.....	1	2	—	↑	‖	—	—	—	0	0	—	—	↑	‖	—	↑
		796,00	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
		793,53	—	—	—	‖	‖	—	—	—	4	5	4	—	‖	‖	0	‖
		792,83	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	1	0	—	‖	‖	—	‖
		787,31	—	—	—	‖	‖	—	—	—	6	10	5	—	‖	‖	0	‖
785,93		.....	3	3	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		784,09	—	—	—	‖	‖	—	—	—	2	4	2	—	‖	‖	—	‖
783,72		.....	2	3	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
782,06	×	.....	5	6	—	‖	‖	—	—	1	2	4	2	—	‖	‖	—	‖
		779,94	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
		779,07	—	—	—	‖	‖	—	—	—	1	2	1	—	‖	‖	—	‖
		774,53	—	—	—	‖	‖	—	—	—	4	6	2	—	‖	‖	—	‖
773,66		.....	3	3	—	‖	‖	—	—	0	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
770,98	×	.....	3	3	—	‖	‖	—	—	0	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
766,19		.....	0	1	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
763,97		.....	1	2	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		763,57	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
761,16	×	.....	2	3	—	‖	‖	—	—	2	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
		758,44	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	1	—	—	‖	‖	—	‖
752,03	×	.....	4	4	—	‖	‖	—	—	2	0	1	—	—	‖	‖	—	‖
		750,76	—	—	—	‖	‖	—	—	—	3	6	2	—	‖	‖	—	‖
743,15		.....	2	—	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		742,58	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	2	0	—	‖	‖	—	‖
		740,37	—	—	—	‖	‖	—	—	—	5	8	3	—	‖	‖	—	‖
		733,24	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	2	0	—	‖	‖	—	‖
		732,24	—	—	—	‖	‖	—	—	—	1	3	0	—	‖	‖	—	‖
729,41	×	.....	4	4	—	‖	‖	—	—	—	0	1	—	—	‖	‖	—	‖
		726,99	—	—	—	‖	‖	—	—	—	2	5	1	—	‖	‖	—	‖
		724,26	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	2	—	—	‖	‖	—	‖
		722,62	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
722,04		.....	0	—	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		720,80	—	—	—	‖	‖	—	—	—	6	8	3	—	‖	‖	—	‖
		719,63	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	0	—	‖	‖	—	‖
		718,89	—	—	—	‖	‖	—	—	—	3	6	1	—	‖	‖	—	‖
		718,02	—	—	—	‖	‖	—	—	—	—	0	0	—	‖	‖	—	‖
		716,09	—	—	—	‖	‖	—	—	—	2	3	0	—	‖	‖	—	‖
712,02		.....	1	2	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		705,11	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
		698,49	—	—	—	‖	‖	—	—	—	1	1	0	—	‖	‖	—	‖
		694,04	—	—	—	‖	‖	—	—	—	1	1	0	—	‖	‖	—	‖
		690,87	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	—	—	‖	‖	—	‖
690,61		.....	2	3	—	‖	‖	—	—	—	—	—	—	—	‖	‖	—	‖
		690,40	—	—	—	‖	‖	—	—	—	1	1	0	—	‖	‖	—	‖
		688,02	—	—	—	‖	‖	—	—	—	0	0	0	—	‖	‖	—	‖
		686,73	—	—	—	↓	↓	—	—	—	1	2	0	—	↓	↓	—	↓

Krypton	Xenon	Wellenlänge (in Å.-E.)

Geschätzte Intensität (←→: fällt außerhalb des Plattenbereichs; ×: kommt auf Kr- und X-Aufnahmen vor; ?†!✱: siehe § 5)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gas:	Neon mit		Krypton								Xenon							
Entladungsform			Glimmlicht					Säule		Kond.	Glimmlicht						Säule	
Nummer			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Totaldruck (in mm)			2,0	2,5	2,1	2,5	2,5	2,5	0,9	2,5	2,7	2,6	2,6	2,7	2,4	2,6	1,5	1,6
Prozentsatz Kr oder X			12	7	60	10	15	10	100	7	2	2	5	50	18	12	50	18
Strom (in mA)			8	12	10	12	9	4	9	6000	10	10	10	10	9	10	7	8
Zeit (in Stunden u. Minuten)			2	2	1^{30}	2	1^{30}	2	2	Entl.	1^{30}	1^{30}	1^{30}	2	2	1^{30}	2	2
✱ 685,71	×		2	2	—	↑	↑	—	—	—	0	1	0	—	↑	↑	—	↑
	×	682,82	3	4	—			—	—	—	4	7	2	—			—	
✱ 681,16	×		2	2	—			—	—	—	0	1	—	—			—	
		680,58	—	—	—			—	—	—	1	2	—	—			—	
		677,63	—	—	—			—	—	—	—	0	—	—			—	
✱ 676,56	×		0	0	—			—	—	—	—	0	—	—			—	
		675,02	—	—	—			—	—	—	—	0	—	—			—	
		673,87	—	—	—			—	—	—	2	3	0	—			—	
672,31			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
✱ 668,80	×		4	5	—			—	—	—	2	3	0	—			—	
✱ 665,88	×		4	4	—			—	—	—	2	3	0	—			—	
		665,09	—	—	—			—	—	—	3	4	1	—			—	
663,06			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
659,61			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
657,11			1	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
		651,03	—	—	—			—	—	—	0	0	0	—			—	
		650,43	—	—	—			—	—	—	0	0	0	—			—	
		649,10	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
		647,70	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
		646,65	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
643,40			2	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
		643,19	—	—	—			—	—	—	1	2	—	—			—	
		642,07	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
640,86			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
		640,36	—	—	—			—	—	—	1	2	—	—			—	
		639,99	—	—	—			—	—	—	1	2	—	—			—	
✱ 639,33	×		0	1	—			—	—	—	1	2	—	—			—	
638,94			0	1	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
636,25			—	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
		635,51	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
634,33			—	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
633,36			1	2	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
		625,26	—	—	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
621,90			3	4	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
621,10			1	2	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
608,14			2	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
605,74			2	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
605,34			2	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
602,56			—	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
599,99			0	1	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
598,91			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
595,56			1	3	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
589,25	×		2	3	—			—	—	—	0	0	—	—			—	
581,51			0	1	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
580,77			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
580,27			0	0	—			—	—	—	—	—	—	—			—	
575,92			0	0	—	↓	↓	—	—	—	—	—	—	—	↓	↓	—	↓

Krypton	Xenon
Wellenlänge (in Å.-E.)	

Geschätzte Intensität (←→: fällt außerhalb des Plattenbereichs; ×: kommt auf Kr- und X-Aufnahmen vor; ?†! ✱: siehe § 5)

Unter Totaldruck wird der Druck des Gasgemisches im Entladungsraum verstanden, welcher 35- bis 40 mal größer ist als im Spektrographenraum (s. Bemerkungen in der genannten Veröffentlichung über Argon).

Weiter findet man in der Tabelle links zwei Reihen (bzw. mit den Wellenlängen der Kr- und der X-Linien), zwischen denen sich noch eine Reihe mit Kreuzen befindet, die zu denjenigen Linien gehört, welche sowohl auf Kr- als auch auf X-Aufnahmen vorkommen. Die zum „ersten" Spektrum des Kryptons oder Xenons gehörenden Linien sind fett gedruckt und hinsichtlich der übrigen Linien etwas nach links verschoben worden. Für die Bedeutung der Zeichen ?†! * siehe § 5.

Rechts sind in der Tabelle die geschätzten Intensitäten angegeben, während die Pfeile das Wellenlängengebiet außerhalb der Grenzen der Platte darstellen. Bei den Platten 5 und 13 kommen mehrere Kr- und X-Linien in zweiter Ordnung vor, und geben die doppelten Pfeile dann auch an, daß die zweite Ordnung dieses Gebietes außerhalb der Grenzen der Platte fällt.

Fig. 3 zeigt eine Reproduktion einer Kr- und einer X-Aufnahme (Nr. 2 bzw. 9 der Tabelle 1).

§ 5. Diskussion. a) Bedeutung der verschiedenen Zeichen in der Tabelle 1.

? Mit Hilfe der Vergleichsspektren waren wir imstande, die Kr- und X-Linien aus den übrigen zu erkennen. Jedoch gibt es noch einige Linien (mit ? bezeichnet), die wir nicht mit Sicherheit dem Kr oder X zuzuschreiben wagen*.

† Die in der Tabelle 1 fettgedruckten Linien, wozu auch die Resonanzlinien gehören, und die wir in der Tabelle 2 nochmals folgen lassen, gehören zum „ersten" Spektrum von Kr und X (diese Linien konnten unter anderem nach der Form von den übrigen Linien unterschieden werden). Nicht ganz sicher hierzu gehören die in den Tabellen 1 und 2 mit † bezeichneten Linien.

! Die übrigen in der Tabelle 1 vorkommenden Linien gehören zum zweiten (oder höheren) Spektrum der beiden Gase. (Auffallend ist, daß man diese Spektren selbst in einer Säulenentladung mit geringer Stromdichte erhalten kann.) Es ist aber nicht unmöglich, daß die mit ! bezeichneten Linien auch zu den „ersten" Spektren von Kr und X gehören.

* Die Kr- und X-Linien, welche sowohl auf Kr- als auf X-Aufnahmen vorkommen, und die in der Tabelle 1 mit × bezeichnet sind,

* Auch die Linie 1100,46 Å.-E. ist mit ? bezeichnet, obschon sie auf mehreren Xenonplatten mit großer Intensität vorkommt.

konnten wir durch Beurteilung der zu diesen Linien gehörenden Intensitäten identifizieren. Bei einigen Linien (mit * bezeichnet) war diese Unterscheidung einigermaßen schwierig, nämlich bei den folgenden:

868,85; 685,71; 681,16 und 665,88 Å.-E.; sie gehören wahrscheinlich zu Kr;

876,56 Å.-E.: entweder zu Kr oder X;

639,33 Å.-E.: entweder Kr oder X; es ist nicht unmöglich, daß wir es hier mit zwei verschiedenen Linien zu tun haben, die aber äußerst nahe beieinander liegen, nämlich Kr 639,26 Å.-E. und X 639,36 Å.-E.

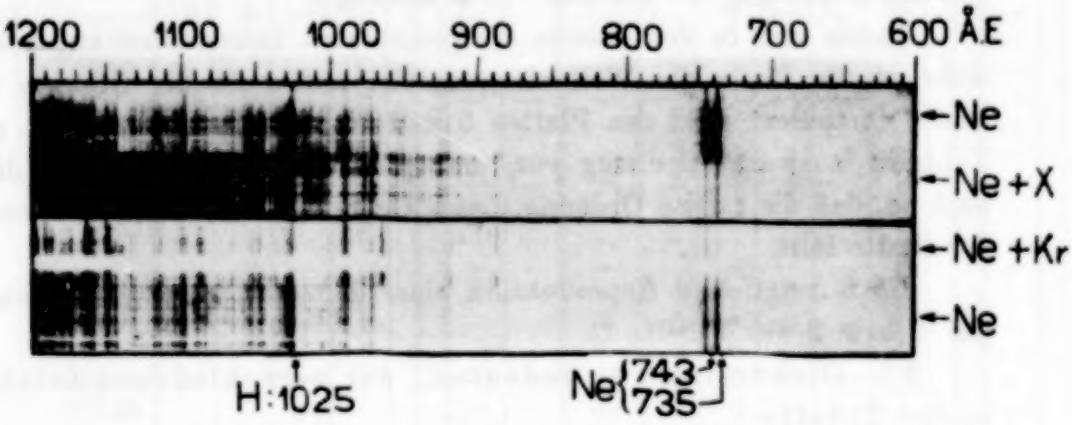


Fig. 3.

b) Kryptonlinien nach L. B. Taylor. In einer kurzen Mitteilung über „the spectrum of krypton in the extreme ultraviolet" gibt

Tabelle 2.
„Erste" Spektren von Krypton und Xenon.

Krypton I (in Å.-E.)	Xenon I (in Å.-E.)
1235,85	1469,61
1164,90	1295,56
1134,89 †	1277,50 †
1134,15 †	1250,24
1003,54	1192,02
1001,09	1100,46 †
963,36	1088,94
953,42 †	1083,89
946,57	1074,50
945,43	1067,10
	1048,18
	1041,30
	1037,71
	1032,51
	1027,04

Taylor* außer den Resonanzlinien von Kr noch die folgenden Linien an, die auch zu Kr gehören sollten: 1074,52; 1067,11; 1051,97 und 1041,38 Å.-E. (s. auch die Tabelle 3).

Tabelle 3. Kryptonlinien nach L. B. Taylor.

λ (in Å.-E.)	λ (in Å.-E.)
1235,87	1051,97
1164,90	1041,38
1074,52	1003,46
1067,11	

Aus unserer Tabelle 1 geht aber deutlich hervor, daß diese Linien nicht von Kr, sondern von X herrühren. Weil die Anregungsspannungen der X-Linien kleiner sind als die der Kr-Linien, werden in einem Kr-X-Gemisch mit nur einem sehr geringen Prozentsatz X sehr leicht auch X-Linien auftreten. Nur eine vergleichende Untersuchung ermöglichte es uns, festzustellen, welche Linien dem Kr und welche dem X zugeschrieben werden mußten.

Die noch von Taylor genannte Linie 1003,46 Å.-E. gehört sehr wahrscheinlich wohl zu Kr, und zwar zum „ersten" Spektrum.

Für die Resonanzlinien findet Taylor eine Wellenzahldifferenz von 4930 cm^{-1}, was sehr gut mit der von uns gefundenen Differenz übereinstimmt:

$$\left.\begin{aligned}\lambda_1 &= 1235{,}85\text{ Å.-E.}; \quad \nu_1 = 80916\,cm^{-1}\\ \lambda_2 &= 1164{,}88\text{ Å.-E.}; \quad \nu_2 = 85846\,cm^{-1}\end{aligned}\right\} \Delta\nu = 4930\,cm^{-1}.$$

c) Bestimmung der Ionisierungsspannung. Schon in unserer Mitteilung über die Untersuchung des Argonspektrums im äußersten Ultraviolett haben wir darauf hingewiesen, daß bei höheren Argondrucken verschiedene Liniengruppen des „blauen" Argonspektrums vom Argon selber absorbiert wurden, weil diese Liniengruppen sich an der kurzwelligen Seite der Seriengrenze des Atomspektrums befinden. Sehr deutlich zeigte sich dieses Phänomen bei der Untersuchung des Kr- und des X-Spektrums.

Wie wir schon mitteilten, haben wir nämlich die Untersuchung dieser Spektren mit Gasgemischen aus Neon mit einigen Prozenten Kr oder X ausgeführt. Bei zunehmendem Partialdruck des Kryptons oder des Xenons setzte aber Absorption ein.

Das Schwächerwerden der Linien von Wellenlängen kleiner als den der Seriengrenze bei Aufnahmen mit größerem Prozentsatz Kr oder X

* L. B. Taylor, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 658, 1926.

wird natürlich auch darin seinen Grund finden, daß auch in der Entladung diese Linien bei größerem Partialdruck des Kryptons oder des Xenons im Verhältnis zu denjenigen des „ersten" Spektrums mehr in den Hintergrund treten.

Wie Fig. 4, worauf drei Aufnahmen (Nr. 10, 11 und 12 der Tabelle 1) von Neon mit 2 bzw. 5 und 50 % X vorkommen, zeigt, war für X die Seriengrenze mit ziemlich großer Genauigkeit abzulesen, und zwar liegt sie bei etwa 1026 Å.-E., übereinstimmend mit einer Spannung von etwa

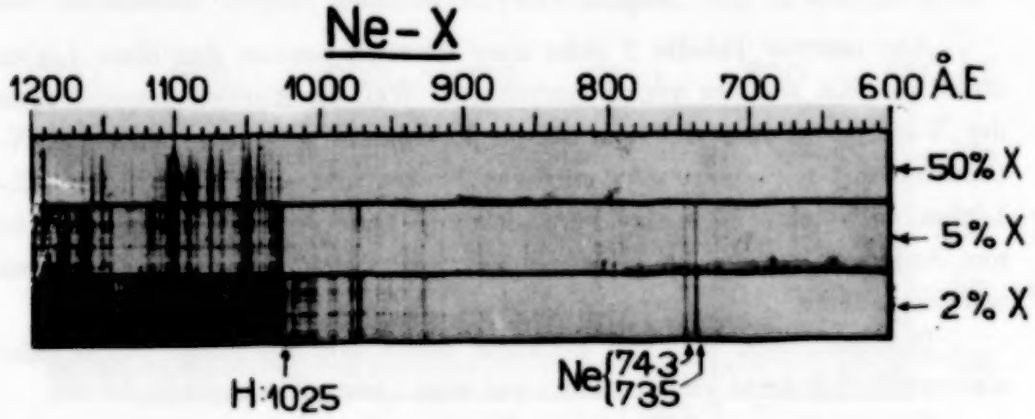


Fig. 4.

12,0 Volt = Ionisierungsspannung des Xenons, also 0,5 Volt höher als der von Hertz und Kloppers* gefundene Wert**.

Bei Kr war diese Grenze nicht so exakt festzustellen. Obwohl bei höheren Kr-Drucken die beiden ziemlich starken Linien 864,78 Å.-E. und 859,04 Å.-E. noch ein wenig sichtbar blieben, setzte doch schon bei etwa 886 Å.-E. eine ziemlich beträchtliche Schwächung ein, übereinstimmend mit einer Spannung von etwa 13,9 Volt = Ionisierungsspannung des Kryptons. (Auch dieser Wert ist höher als derjenige, welchen Hertz und Kloppers fanden.)

Auf den Zusammenhang mit dem sichtbaren Teil der Kr- und X-Spektren hoffen wir noch näher zurückkommen zu können.

Eindhoven und Delft (Holland), Dezember 1927, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.

---

* G. Hertz und R. K. Kloppers, Physica **4**, 367, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

** Auch Messungen über Zündspannungen von F. M. Penning (Naturw. **15**, 818, 1927; ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928) weisen darauf hin, daß die Ionisierungsspannung von Xenon höher als 11,7 Volt ist.

Untersuchung der Klangfarbe der menschlichen Stimme und der musikalischen Streichinstrumente.

Von **W. S. Kasansky** und **S. N. Rschevkin** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1927.)

I. Registrierung und Analyse des Schalles. Die Aufnahme der Schallkurven wurde mittels eines „akustischen Oszillographen" vorgenommen, welcher eine Membran mit starker Dämpfung hatte und sehr schroffe Veränderungen im Laufe der Schallkurve wiederzugeben imstande war. Die so erhaltenen Kurven wurden der harmonischen Analyse unterworfen und die Amplituden der einzelnen Obertöne nach Einführung von experimentell bestimmten Korrektionen, welche die Empfindlichkeit der Membran betrafen, in der Form von „akustischen Spektren" dargestellt (Tabelle 2 der Spektren). — II. Untersuchung der Klangfarbe der menschlichen Stimme. Es wurden 85 Registrierungen der Klangfarbe der Stimme von geschulten Sängern, sowie der Klangfarbe gewöhnlicher Stimmen ausgeführt. Als kennzeichnende Merkmale einer Sängerstimme erwiesen sich: 1. Das Vorhandensein eines schnellen Vibrierens mit einer Periodenveränderung von $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ sec und das Vorhandensein nichtharmonischer Obertöne. 2. Die Energie des Schalles ist bei einer Sängerstimme beinahe vollständig in einem oder in zwei Obertönen konzentriert, während bei einer gewöhnlichen Stimme die Energie in einem weiten Bereich von Frequenzen verteilt ist. Es läßt sich berechnen, daß die Dämpfung der Resonatoren des menschlichen Sprechorgans bei den Tönen einer Sängerstimme drei- bis viermal kleiner ist als bei den Tönen einer gewöhnlichen Gesprächstimme. 3. Der Klang einer männlichen Sängerstimme im tiefen und mittleren Tonbereich ist beinahe bei allen Vokalen durch eine ausgeprägte Erhöhung der Stärke der Obertöne im Bereich um 517 Schw./sec herum (*C* der zwei-gestrichenen Oktave), und bei dem Vokal *a* auch noch im Bereich 1000 Schw./sec ausgezeichnet. 4. Für einen „offenen" Sängerton ist die Verstärkung des zweiten harmonischen Obertons bezeichnend, für einen „gedeckten" Sängerton — die größere Stärke des Grundtones. 5. Die weibliche und die männliche Stimme unterscheiden sich bei gleicher Tonhöhe in der Form der Kurve und im Spektrum nicht viel. 6. Im Bereich um mehr als 580 Schw./sec (*D* der zweigestrichenen Oktave) ist die Form der Kurve der weiblichen Sängerstimme einer Sinuskurve sehr ähnlich. — III. Untersuchung der Klangfarbe von Violinen, Violoncellen und Bratschen. Es wurden die Klangfarben von ausgezeichneten Streichinstrumenten, Geigen, Bratschen und Violoncellen untersucht. Es wurden etwa 200 Schallkurven aufgenommen. Die Analyse zeigte: 1. Daß es einige Typen von Instrumenten (sowie z. B. Ant. Stradivarii, N. Amati, Maggini usw.) gibt, die ein bestimmtes, charakteristisches Schallspektrum haben. 2. Es wurde erläutert, daß der Klang eines Instrumentes stark davon abhängt, auf welche Weise die Saite mit dem Bogen erregt wird. 3. Moderne Instrumente unterscheiden sich im allgemeinen in ihrem Spektrum von den Spektren der altertümlichen Instrumente. 4. Wie aus den Spektren und Kurven ersichtlich ist, gelingt es aber manchmal den modernen Meistern, sehr genau den Ton der alten Instrumente nachzuahmen. 5. Es wurden Klanganalysen einzelner Saiten als Mittelwerte für den Klang eines guten Instrumentes erhalten. 6. Die zickzackförmigen Kurven von Helmholtz werden nur bei starkem Drücken mit dem Bogen auf eine Saite erhalten.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir versucht, die Natur des Klanges einer Sängerstimme, sowie einiger musikalischen Instrumente zu studieren und festzustellen, welche objektiven Ursachen auf die Qualität eines musikalischen Tones einwirken und diesen Ton mehr oder weniger vollkommen machen. Wir haben besondere Aufmerksamkeit den Tönen ausgezeichneter Streichinstrumente mit besonders vollkommener musikalischer Klangfarbe (aus der Staatlichen Kollektion der U. d. S. S. R.), sowie den Stimmen geübter Sänger gewidmet.

Der akustische Oszillograph. Da die geplante Untersuchung das Zusammenbringen eines umfangreichen Beobachtungsmaterials erforderte, war es notwendig, eine Methode zu wählen, welche die objektive Aufzeichnung der Schallwellen leicht und schnell auszuführen erlaubt. Für diesen Zweck haben wir einen Apparat benutzt, der im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet wurde und den Namen „akustischer Oszillograph" bekommen hat. Den Hauptteil dieses „Oszillographen" bildet eine Membran *M* (Fig. 1) aus Kork, in deren Mittelpunkt ein leichter Korkstift *A* be-

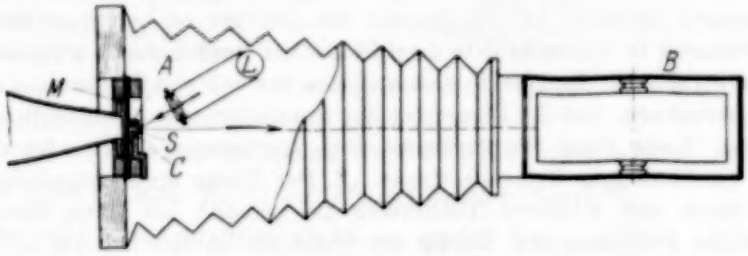


Fig. 1. Schematische Darstellung des „Akustischen Oszillographen".

festigt ist; zwischen dem Stifte und der unbeweglichen Stütze *C* ist eine Stahlachse von 0,25 mm Durchmesser mit geringer Reibung eingeklemmt, an welcher ein kleiner Spiegel *S* befestigt ist. Vor der Membran ist eine Scheibe mit einem Loch befestigt, in welches ein Trichter eingesetzt ist. Diese Scheibe ist von der Membran 2 mm entfernt und bildet mit ihr eine Luftkamera, die als Dämpfer dient. Beim Schwingen der Membran dreht sich die Achse mit dem Spiegel, wobei der Ablenkungswinkel des vom kleinen Spiegel reflektierten Lichtes der Schwingungsamplitude der Membran proportional ist. Diese Art der Befestigung des Spiegels bewirkt eine gute Empfindlichkeit und eine vollkommene Aperiodizität. Die Schwingungen der Membran wurden auf photographischem Wege auf einem rotierenden Zylinder *B* registriert. Der ganze Apparat ist leicht transportabel konstruiert und hat eine automatische Klappe, welche den Zylinder in Drehung setzt und dann das Diaphragma öffnet.

Wie die Untersuchung von Herrn Kasansky* gezeigt hat, ist eine Korkmembran fähig, Töne von ganz niedrigen bis zu sehr hohen zu registrieren. Auf der Aufnahme 2 der Tabelle 1 finden wir z. B. die photographische Registrierung des Tones einer Galton-Pfeife 3480 Schw./sec (man muß mit der Lupe sehen). Die Empfindlichkeit der Membran wird im Bereich der hohen Töne allmählich kleiner.

Die Dämpfung des registrierenden Systems ist sehr groß. Deshalb ist dieses System fähig, sehr schnelle Schwingungen und sogar Schallimpulse ohne Verzerrung zu registrieren. In Tabelle 1, Nr. 1a ist der Ton registriert, welcher beim Unterbrechen eines Gleichstromes im Telephon entsteht, und daneben ist die unmittelbar aufgenommene Schwingungskurve Nr. 1b der Membran des Telephons dargestellt. Wie deutlich sichtbar, sind die beiden Kurven beinahe identisch.

I. Die Kalibrierung der registrierenden Membran bei verschiedenen Frequenzen.

Um die Empfindlichkeit der Membran bei verschiedenen Frequenzen festzustellen, wurde die Membran der Wirkung reiner Töne von verschiedener Höhe und bekannter Stärke ausgesetzt. Als Tonquelle diente dabei ein Band-Lautsprecher ohne Trichter mit einem Bande aus mit Aluminiumfolie beklebter Seidengaze (Größe des Bandes 1×8 cm).

Durch das Band des Lautsprechers wurde ein reiner Sinus-Wechselstrom von einem Elektronenröhrengenerator gesandt, was reine Töne im Bereich von 150 bis 4000 Schwingungen ergab. Unter 150 Hertz zeigte die Tonkurve das Vorhandensein von Obertönen.

Der akustische Oszillograph wurde in 1 m Entfernung vom Lautsprecher aufgestellt. Die Schwingungsamplitude seiner Membran bei einer gegebenen Frequenz wurde nach der Breite des vom schwingenden Spiegel auf eine Millimeterskale reflektierten Lichtfleckes bestimmt.

Die Tonstärke des Band-Lautsprechers kann leicht berechnet werden. Wir wollen in erster Annäherung annehmen, daß das Band in seiner ganzen Fläche mit gleicher Amplitude schwingt, also wie eine Kolbenmembran wirkt. Wie bekannt**, ist die von einer Kolbenmembran ausgestrahlte Energie gleich:

$$E = R_s I_{\text{eff}}^2 = \omega^2 R_s \frac{A^2}{2}, \qquad (1)$$

* W. S. Kasansky, Akustischer Oszillograph. Journ. d. angew. Phys. **4**, Heft 3, 1927 (russisch).

** F. Aigner, Unterwasserschalltechnik, S. 116.

wo I_{eff} die effektive Größe der Membrangeschwindigkeit, A die Amplitude der Membranschwingungen, R_s der Strahlungswiderstand, $\omega = 2\pi N$ die Kreisfrequenz ist.

Die Strahlungswiderstand einer runden, auf der einen Seite bedeckten Membran* ist gleich:

$$R_s = \frac{1}{2}\frac{\pi s r_0^4}{2u}\omega^2. \tag{2}$$

wo s die Dichte der Luft, r_0 der Halbmesser der Membran, u die Schallgeschwindigkeit ist.

Diese Formel ist unter folgender Bedingung anwendbar:

$$y = 2\frac{2\pi r_0}{\lambda} = 2\frac{r_0}{u}\omega < 1.$$

Bei höheren Frequenzen erhält man, wie Riegger** auf Grund der Theorie von Rayleigh gezeigt hat, einen Ausdruck für R_s, welcher in komplizierterer Weise von der Frequenz abhängt. Den Abweichungen von der einfachen Formel (2) kann man durch einen Korrektionsfaktor α, welcher von der Frequenz abhängt, Rechnung tragen. Bei niedrigen Frequenzen nähert sich α der Einheit. Also nehmen wir an, daß:

$$R_s = \frac{1}{2}\frac{\pi s r_0^4}{2u}\omega^2\alpha = \frac{1}{2}C\omega^2\alpha. \tag{2'}$$

Der Wert des Korrektionsfaktors α kann auf Grund der von Riegger mitgeteilten Kurven berechnet werden. Für eine rechteckige Membran, 1×7 cm, ergibt sich (wobei r_0 dem Halbmesser eines Kreises von derselben Fläche gleichgesetzt ist):

y	α	$\sqrt{\alpha}$
0,5	0,88	0,94
1,0	0,75	0,87
2,0	0,57	0,76

Für unsere Membran, 1×8 cm, nehmen wir orientierungsweise dieselben Werte von α an. Im vorliegenden Falle ist $r_0 = \sqrt{\frac{8}{\pi}} = 1{,}59$ cm, und bei $y < 1$ haben wir $N < 1700$ Schw./sec zu wählen.

Wenn wir den Ausdruck für R_s in (1) einsetzen, erhalten wir für die ausgestrahlte Energie:

$$E = CA^2\omega^4\alpha. \tag{1'}$$

* W. Hahnemann und H. Hecht, Phys. ZS. **17**, 600, 1916 und **8**, 261, 1907.
** H. Riegger, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **3**, Heft 2, S. 267, 1924.

Wir können also näherungsweise annehmen, daß für Frequenzen, die kleiner als 1700 Schw./sec sind, die in 1 sec ausgestrahlte Energie der vierten Potenz der Frequenz proportional ist.

Da ein Band von der Länge l, welches sich in einem Magnetfeld m der Stärke H befindet und von einem Wechselstrom i durchflossen wird, der Wirkung einer veränderlichen Kraft von der Amplitude

$$F = i l H \tag{3}$$

ausgesetzt ist, können wir auf Grund der allgemeinen Theorie der mechanischen Schwingungen hinschreiben, daß die Schwingungsamplitude dieses Bandes sein wird:

$$A = \frac{F}{M} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\delta^2\omega^2}}, \tag{4}$$

wo $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}}$ die Kreisfrequenz des Bandes bei Anwesenheit jeglicher Dämpfung, $\delta = \frac{R}{2M}$ der Dämpfungsfaktor des Bandes und K die elastische Kraft des Bandes ist.

Hier bedeutet M die ganze wirkende Masse des Bandes, welche aus der mechanischen Masse des Bandes und der Masse der mitschwingenden Luft zusammengesetzt ist, und R den ganzen Bewegungswiderstand, welcher von der mechanischen Reibung und von dem Strahlungswiderstand gebildet wird, wobei dieser zweite Anteil des Widerstandes bei weitem größer ist als der erste. Da die Elastizität des Bandes sehr klein ist, können wir ω_0 als sehr klein annehmen und können ω_0 im Vergleich mit ω, welches fortdauernd größer als 600 war, vernachlässigen. Außerdem ist leicht zu beweisen, daß $\delta^2 \ll \omega^2$ ist, und deshalb das Glied $4\delta^2\omega^2$ vernachlässigt werden kann. Auf Grund dieser Überlegungen kann gesetzt werden:

$$A \cong \frac{F}{M} \cdot \frac{1}{\omega^2}. \tag{4'}$$

Wenn wir von diesem Ausdruck für die Schwingungsamplitude des Lautsprecherbandes, sowie von Formel (3) Gebrauch machen, so erhalten wir den endgültigen Ausdruck für die ausgestrahlte Energie in folgender Form:

$$E = C \frac{i^2 l^2 H^2}{M^2} \alpha = B i^2 \alpha, \tag{5}$$

wo B eine Konstante bedeutet, die unabhängig von ω ist.

Wir erhalten also bei gleicher Stärke des Wechselstromes i dieselbe Intensität der ausgestrahlten Schallwellen bei allen Frequenzen, welche der Bedingung $y < 1$ genügen. Bei höheren Frequenzen wird die Menge der ausgestrahlten Energie wegen der Wirkung des Faktors α kleiner.

Da wir im Falle einer ebenen Schallwelle die Amplitude des Schalldruckes P als proportional der Quadratwurzel aus der ausgestrahlten Energie annehmen können, so ist

$$P = B' i \sqrt{a}, \tag{6}$$

wo B' auch eine von der Frequenz unabhängige Konstante ist.

Die Schwingungsamplitude der Membran des Oszillographen a wird dem auf sie wirkenden Schalldruck P proportional und wird außerdem eine komplizierte Funktion der Frequenz sein, deren Verlauf durch die Eigenschaften des Trichters und der Membran bedingt ist:

$$P = f(N) . a.$$

Wenn wir die Schwingungsamplitude der Membran des Oszillographen a_0, welche unter der Wirkung eines bestimmten nach Formel (6) berechneten Schallfeldes P_0, mit der Frequenz N, entsteht, messen, so können wir den Wert der Funktion $f(N)$ bei beliebigen Frequenzen aus dem Ausdruck

$$f(N) = \frac{P_0}{a_0}$$

bestimmen.

Die Funktion $f(N)$ kann als ein Korrektionsfaktor k betrachtet werden, mit welchem im folgenden alle experimentell bestimmten Werte der Schwingungsamplitude der Membran multipliziert werden.

Die Werte dieses Korrektionsfaktors k sind in der Kurve der Fig. 2 dargestellt; sie sind in willkürlichen Einheiten angegeben, da für uns im

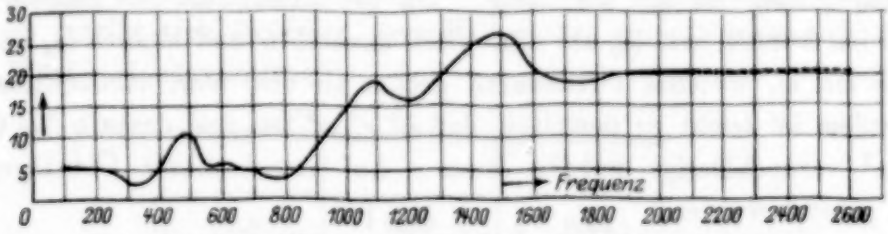


Fig. 2. Korrektionsfaktor der Membran bei verschiedenen Frequenzen.

folgenden nur die relativen Amplitudenwerte des Grundtones und seiner Obertöne von Interesse sind.

Die Analyse der Kurven. Die auf lichtempfindlichem Papier erhaltene Kurve wurde mittels eines Epidiaskops bis zur Amplitude 5 bis 10 cm vergrößert und dann mittels eines Analysators nach Dr. Mader in ihre harmonischen Oberschwingungen zerlegt. Die so erhaltenen Amplituden der harmonischen Obertöne wurden mit dem Korrektionsfaktor k multipliziert. Als Resultat wurden auf diese Weise Zahlen erhalten, die die Amplitude des Schalldruckes darstellten, welche den einzelnen Obertönen entsprach.

Die Amplitude des stärksten Obertones wurde gleich 100 gesetzt; die Werte der übrigen Amplituden wurden auf diese Weise durch Zahlen kleiner als 100 ausgedrückt. Diese Zahlen dienten zum Zeichnen von Diagrammen, die zeigen sollen, wie die Schallamplitude nach den verschiedenen Obertönen verteilt ist und welche jetzt gewöhnlich „Spektren des Schalles" genannt werden.

Der Raum, in welchem die Registrierung der Schallwellen stattfand, war ein gewöhnliches Laboratoriumszimmer, welches viele Apparate enthielt und nicht groß war, was eine genügend kleine Reverberationszeit ergab und keine wesentlichen Verzerrungen der registrierten Schallkurven durch reflektierte Wellen verursachte.

Die vorliegende Untersuchung wurde Ende 1925 begonnen und 1927 vollendet.

II. Untersuchungen der Klangfarbe der menschlichen Stimme.

Das untersuchte Material (85 registrierte Schallkurven) bezieht sich hauptsächlich auf die Stimmen von geübten Sängern: von Artisten, von Gesangpädagogen, oder von ihren Schülern, die schöne Stimmen haben*. Zum Vergleich wurden auch die Schallkurven von einigen im Singen ungeübten Stimmen aufgenommen. Die Aufnahmen der Kurven wurden in Gegenwart von Spezialisten der Gesangskunst** gemacht und auf Grund der Anzeigen der Spezialisten wurde in das Protokoll ein Vermerk über die Qualität der aufgenommenen Klangfarbe eingetragen. Aus allen erhaltenen Schallkurven der menschlichen Stimme enthält die hier beigefügte photographische Tabelle 1 25 Kurven (von Nr. 4 bis 28). Aus der allgemeinen Zahl der aufgenommenen Kurven wurden 67 der harmonischen Analyse unterworfen und in Gestalt von „Spektren" dargestellt. Diese Spektren sind teilweise in der Tabelle 2 der Spektren angeführt.

1. Das Vibrieren der Stimme. Schon eine oberflächliche Durchmusterung der Schallkurven der Sängerstimmen bringt uns zu der Über-

---

* Es wurden Schallkurven der Stimmen folgender Personen aufgenommen: des Sängers des Staatlichen Akademischen Großen Theaters (GABT) Herrn P. I. Tichonoff (im folgenden sind diese Kurven kurz mit (T) bezeichnet, des Professors des Moskauer Konservatoriums E. E. Egoroff (E), des Vokalpädagogen S. A. Obrizky (Ob), des Sängers G. A. Worobjeff (W), des Schülers der Sängerkurse des Staatlichen Instituts für Musikwissenschaft (GIMN) A. Okoemoff (Ok), der Frau Professor des Moskauer Konservatoriums Fr. M. W. Wladimirowa (Wl), der Schülerin des Konservatoriums Wasiljewa (Was), des Herrn S. N. Rshevkin (R), des Sängers I. D. Jadan (J) und eine gewöhnliche Sprechstimme (K).

** Spezielle Kommission aus den Mitgliedern der Methodologischen Gesangsektion des Staatlichen Instituts für Musikwissenschaft.

zeugung, daß die Amplituden und die Form der Kurve außerordentlich veränderlich sind, so daß man sogar öfters nicht von einem periodischen Charakter der Kurve reden kann. Die Schallkurven Nr. 6, 11, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 26, 27, welche den Stimmen entsprechen, die den schönsten Klang hatten, zeigen alle das Vorhandensein eines beträchtlichen Vibrierens. Besonders deutlich tritt das Vibrieren bei den höchsten Tönen der Männerstimmen hervor (Nr. 16, 19).

Es ist von Interesse zu bemerken, daß die Schallkurve (Nr. 39) einer Geige, die mit künstlichem Vibrieren angeregt wurde, stark ihrem Charakter nach an die Schallkurven der Sängerstimmen erinnert.

Auf Nr. 3 (Tabelle 1) ist eine synthetische Kurve aus dem Buche von König, „Quelques expériences d'Acoustique" dargestellt, welche den Charakter der Schwingungen für den Fall erläutert, daß eine Oberschwingung vorhanden ist, welche ihrer Frequenz nach etwas vom dritten harmonischen Oberton der Grundschwingung abweicht. Die Ähnlichkeit des Verlaufs der Kurve 3 mit den Kurven 13, 15 und 19 (photograpische Tabelle 1) ist ganz klar. Diese Ähnlichkeit führt uns zu der Schlußfolgerung, daß in einigen Fällen im Tone der menschlichen Stimme unharmonische Obertöne vorhanden sein können. Nach der Theorie von Hermann* kann der Schall der Vokale unharmonische Obertöne enthalten (die Formanten), wobei die Schallkurven streng periodisch sind (wie z. B. unsere Kurven 4, 5, 9). Die von uns bemerkte Eigenschaft hat einen ganz anderen Charakter und stützt die Theorie von Hermann, die unserer Meinung nach unrichtig ist, gar nicht.

Eine große Zahl der aufgenommenen Schallkurven (Nr. 4, 5, 7, 21, 22) zeigt aber während mehrerer Perioden beinahe unveränderliche Kurvenform, wie aus den angeführten Schallkurven ersichtlich. Solch eine Unveränderlichkeit der Schallkurve kann, wie es scheint, von einem Sänger bei einem gewissen Bestreben dazu erhalten werden, aber diese Töne werden beim Singen gewöhnlich nicht angewandt, da sie einen toten Klang haben.

Der allgemeine Schluß aus dem Studium der Schallkurven der menschlichen Stimme lautet: gute Sängerstimmen ergeben bei richtiger Tonstellung meistens ein Vibrieren, das dem Vibrieren beim Geigenspiel ähnlich ist. Die Periode dieses Vibrierens schwankt in den Grenzen $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ Sek. Die Schallkurve einer vibrierenden Stimme zeigt das Vorhandensein unharmonischer Obertöne.

---

* L. Hermann, Phonophotographische Untersuchungen. Pflüg. Arch. **47**, 45, 1890; **47**, 347, 1890.

Tabelle 1. Photographische Aufzeichnungen des Schalles.

1 a. Der Schall des Telephons bei Ausschaltung des Gleichstroms.

1 b. Die Schwingungen der Membran selbst bei Ausschaltung des Gleichstroms.

2. Galton-Pfeife, 3480 Schw./sec.

3. Synthetische Kurve; 3. Oberschwingung vom 3ten harmonischen Oberton der Grundschw. etwas abweich.

4. (Sp 1) Vokal *a*, $C = 129$, Baß, Sängerstimme.

5. („ 3) „ *a*, $C = 129$, „ zu sehr offen.

6. („ 9) „ a^o, $A = 217$, Bariton, Sängerstimme.

7. („ 14) „ a^o, $C' = 259$, Baß, Sängerstimme.

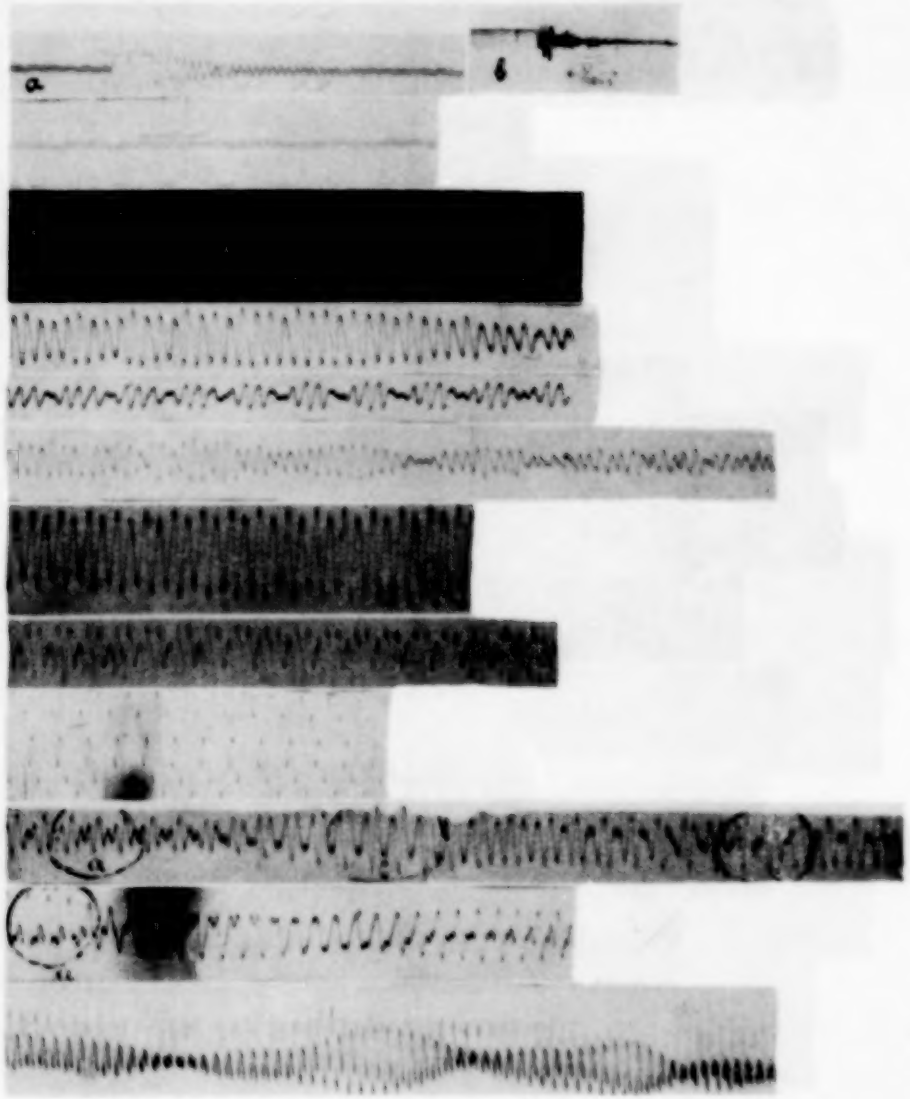
8. („ 15) „ *a*, $C' = 259$, Baß, zu sehr offen.

9. („ 21) „ *a*, $C' = 259$, Tenor nicht Sänger, Gesprächstimme.

10. („ —)* „ *a*, $D' = 290$, Bariton, Sängerstimme.

11. („ 22) „ a^u, $Es' = 308$, Baß, gedeckte Stimme.

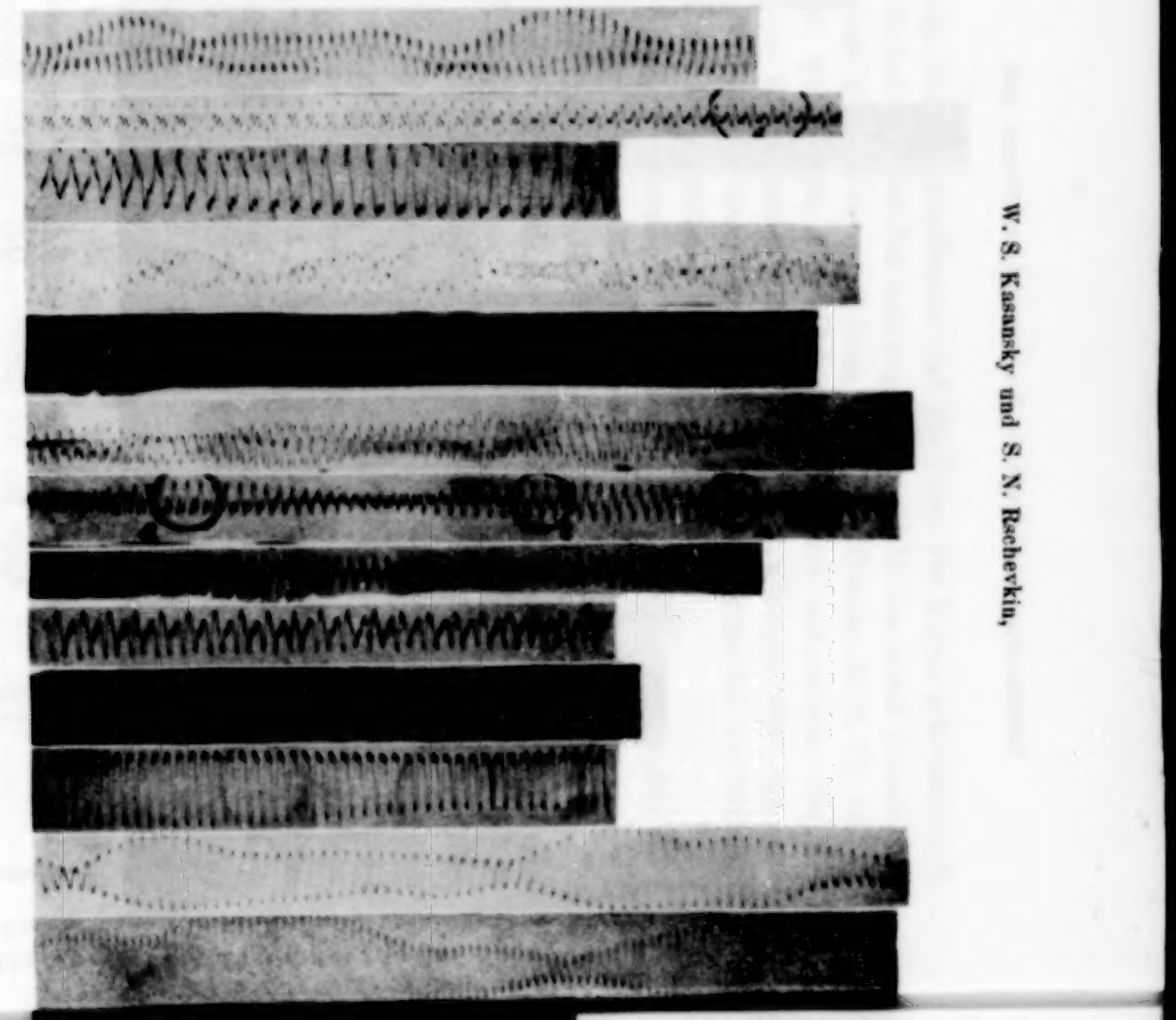
12. („ 23) „ *a*, $Es' = 308$, Bariton, offene Stimme.



* Das Zeichen — hier und weiter bedeutet, daß die betreffenden Spektren in der Tabelle 2 nicht angeführt sind.

Tabelle 1. Photographische Aufzeichnungen des Schalles (Fortsetzung).

13. (Sp 24) Vokal a^u, $Es' = 308$, Barit., gedeckte St.
14. („ 25) „ a, $E' = 326$, Bariton, Falset.
15. („ 26) „ a^u, $F' = 345$, Baß, Sängerst. ged.
16. („ —) „ a^u, $Fis' = 366$, Barit., „ „
17. („ 27) „ a^u, $A' = 435$, Tenor, „ „
18. („ 28) „ a^u, $A' = 435$, Barit., „ „
19. („ —) „ a, $C'' = 517$, Tenor, „ „
20. („ 29) „ a, $D'' = 580$, „ , Grenznote d. Stimme.
21. („ 30) „ a, $D' = 290$, Sopran, Brustregister.
22. („ 31) „ a, $A' = 435$, „ „
23. („ 32) „ a^o, $D'' = 580$, „ Sängerst.
24. („ —) „ a^o, $D'' = 580$, „ „
25. („ —) „ a^u, $G'' = 775$, „ gedeckt.



25. („ —) „ $a^u, G'' = 775$, „ gedeckt.

26. („ 33) „ $a^u, A'' = 870$, „ Kopfstimme.

27. („ —) „ a, $B'' = 939$, „ „

28. („ 34) „ a, $C''' = 1034$, „ „

29. („ —) Violine, $A' = 435$, starkes Aufdrücken des Bogens.

30. („ 35) Omobono Stradivarius, $G = 194$, starkes Aufdrücken des Bogens näher zum Stege (normal).

31. („ —) Dasselbe — in der Mitte.

32. („ —) Dasselbe — näher zum Griff.

33. („ —) Dasselbe — schwaches Aufdrücken des Bogens neben dem Griff.

34. („ —) Dasselbe — schwach. Aufdrück. d. Bogens näher zum Stege.

35. („ —) Schnelle Bewegung d. Bogens in d. Mitte (normal).

36. („ 44) offene D-Saite = 290 normal erregt.

37. („ —) Dasselbe — näher zum Griff.

38. („ —) Orchesterstreich.

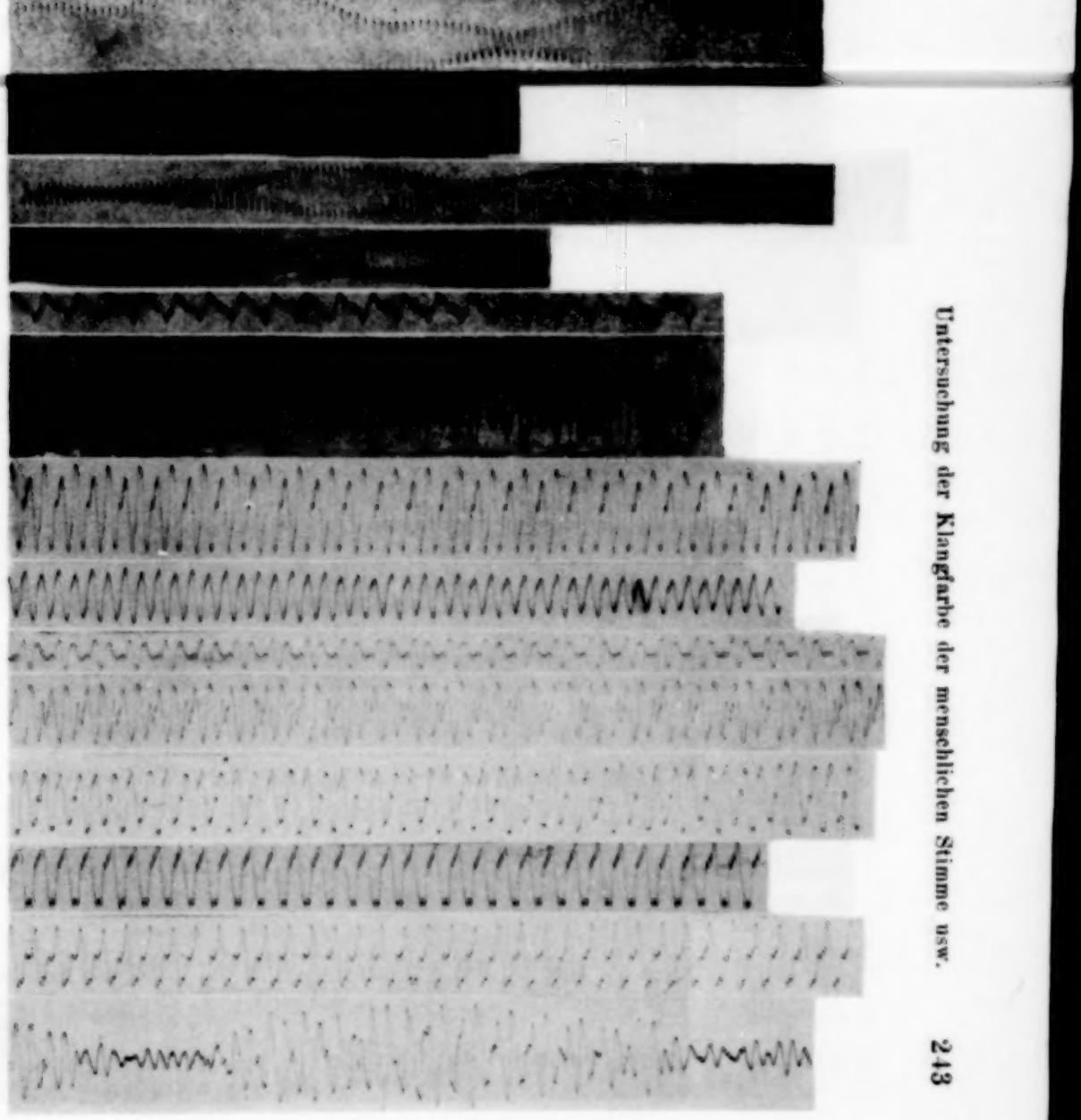


Tabelle 1. Photographische Aufzeichnungen des Schalles (Fortsetzung).

39. (Sp —) Vibrato.

40. („ —) Pizzicato.

41. („ —) Veränderung der Richtung der Bogenbewegung.

42. („ —) $D = 290$ auf der G-Saite.

43. („ —) $D = 290$ (offene Saite) mit Dämpfer.

44. („ 36) Ant. Stradivar. Nr. 1, $G = 194$ off. Saite.

45. („ 37) Ant. Strad. Nr. 2, $G = 194$ offene Saite, verletztes Instrument.

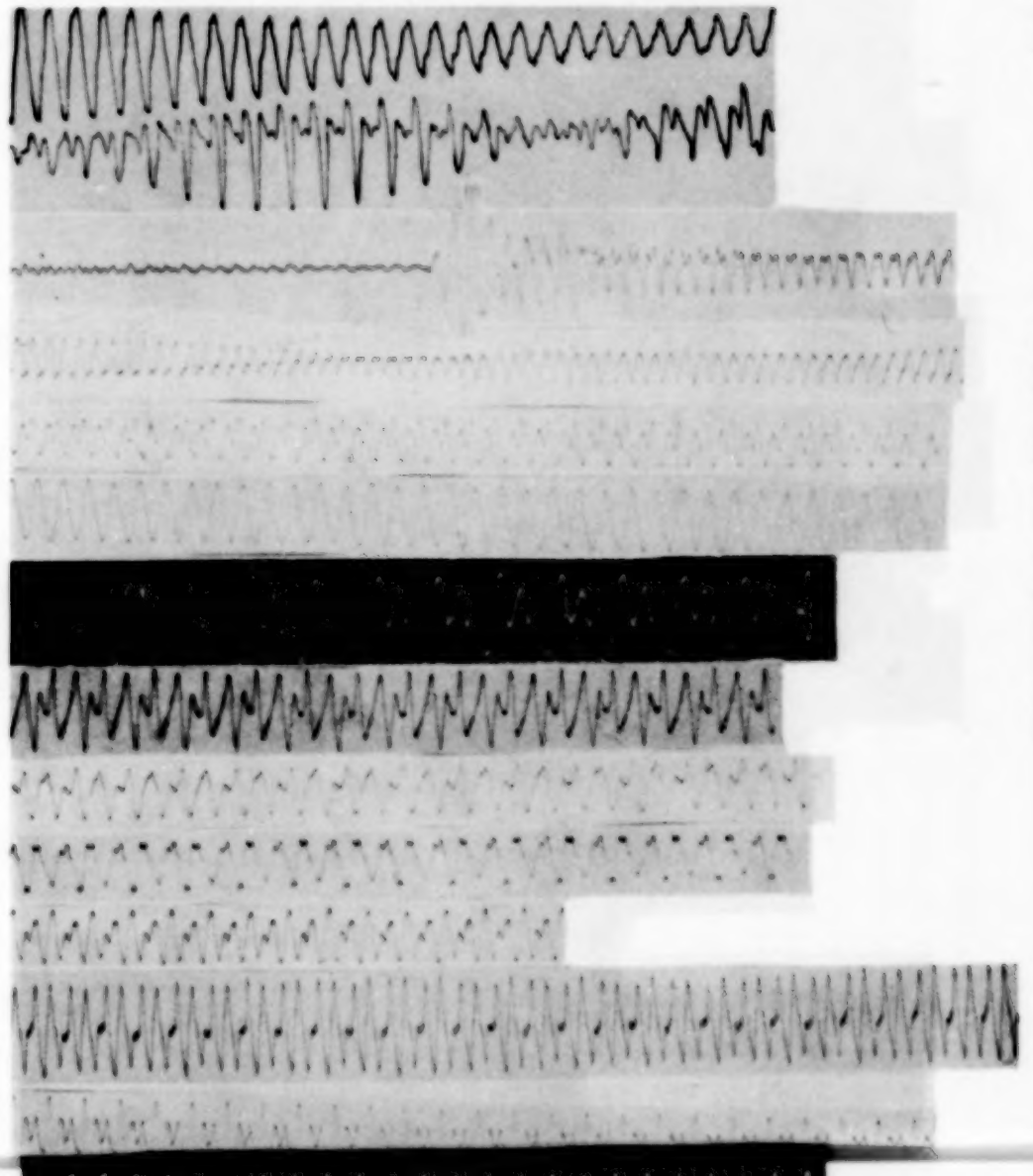
46. („ 38) T. Podgorny, $G = 194$, offene Saite.

47. („ 39) Maggini, $G = 194$, offene Saite.

48. („ 41) Nic. Amatius, $G = 194$, offene Saite.

49. („ 40) E. Vitatchek, $G = 194$, offene Saite.

50. („ —) Ant. Strad. von J. Kabelik, $G = 194$, offene Saite.



50. („ —) Ant. Strad. von J. Kabelik, $G = 194$, offene Saite.

51. („ 43) Ant. Strad., Nr. 1, $D = 290$, off. Saite.

52. („ 45) Maggini, $D = 290$, offene Saite.

53. („ 46) E. Vitatchek, $D = 290$, offene Saite.

54. („ 47) Nic. Amatius, $D = 290$, „ „

55. („ 51) Ant. Stradiv., Nr. 1, $A' = 435$, off. Saite.

56. („ 54) Maggini, $A' = 435$, offene Saite.

57. („ 56) Nic. Amatius, $A' = 435$, offene Saite.

58. („ 57) Fabr. Geige, $A' = 435$, „ „

59. („ 58) Omob. Stradiv., $E''' = 652$, „ „

60. („ 59) Ant. Stradiv., Nr. 1, $E = 652$, off. Saite.

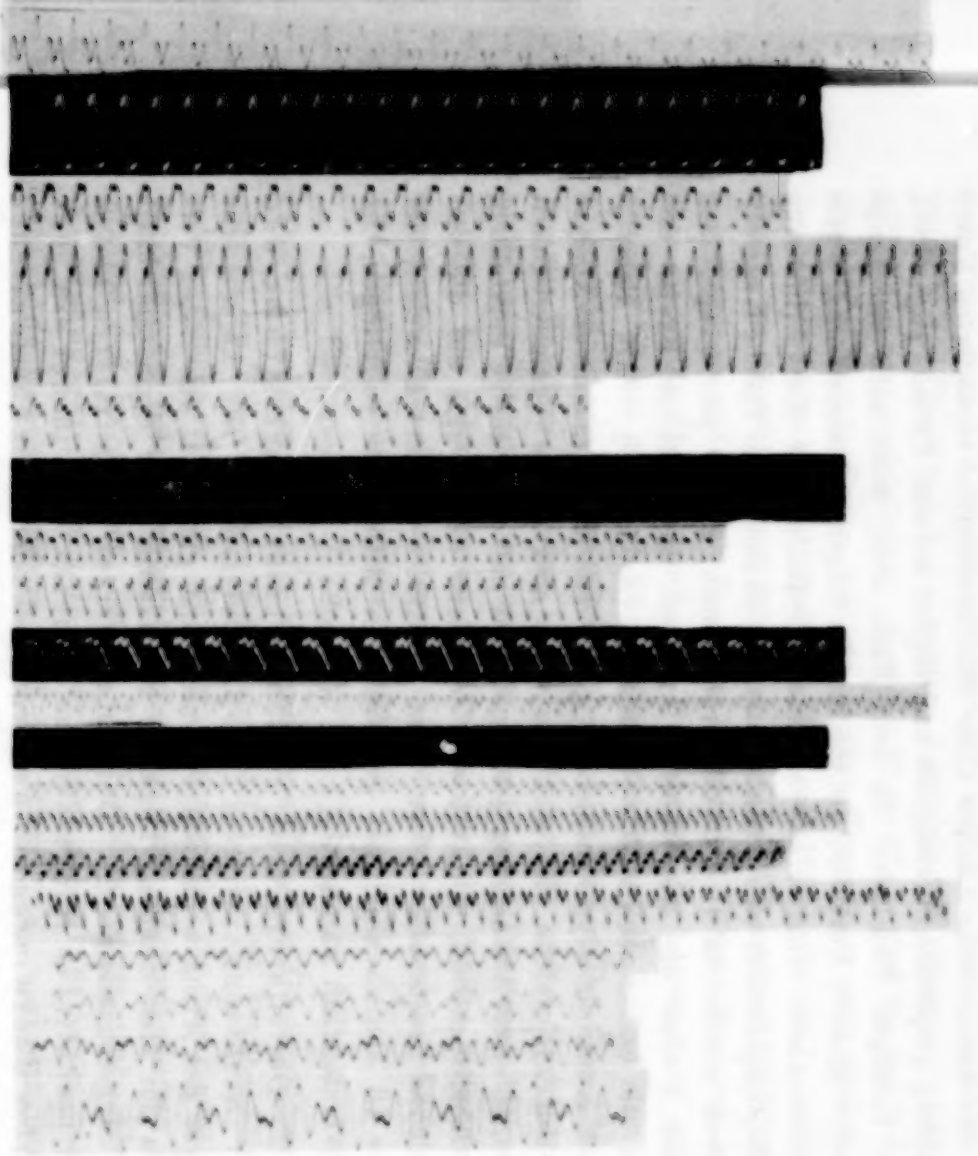
61. („ 61) T. Podgorny, $E''' = 652$, offene Saite.

62. („ 63) E. Vitatchek, $E''' = 652$, „ „

63. („ 64) Maggini, $E''' = 652$, offene Saite.

64. („ 62) Nic. Amatius, $E''' = 652$, offene Saite.

65. („ 77) } Cello Montagnana, $A = 217$ } offene
66. („ 73) } $D = 145$ }
67. („ 69) } $G = 97$ } Saiten.
68. („ 65) } $C = 65$ }



Die harmonische Analyse einer sich fortwährend veränderten Kurve ist, streng gesprochen, unmöglich und ergibt, auf eine Periode angewandt, keine richtigen Resultate. In dem Falle aber, wenn auch nur einige einander ähnliche Perioden, die aufeinander folgen, vorhanden sind, ergibt die harmonische Analyse an verschiedenen Stellen der Kurve (in bezug auf die Amplituden) sich einander annähernde Resultate. Solche Kontrollanalysen wurden an 15 Kurven vorgenommen; in der photographischen Tabelle 1 sind die wiederholten Analysen durch kleine Kreise und durch die Buchstaben *a*, *b*, *c* bezeichnet (Nr. 10, 19). Als Resultat solcher Kontrollanalysen nehmen wir an, daß die harmonische Analyse von Kurven, welche eine nicht zu stark ausgeprägte Veränderlichkeit zeigen, in erster Annäherung gesetzmäßig ist und eine richtige Vorstellung vom Schallspektrum, d. h. von der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Frequenzen, liefert. Eine Analyse von Kurven, welche der Kurve 16 ähnlich sind, mit gewöhnlichen Mitteln zu vollbringen, ist selbstverständlich unmöglich.

2. Der Unterschied zwischen einer Sängerstimme und einer Nichtsängerstimme (Gesprächstimme). Die harmonische Analyse des Klanges der Sängerstimmen hat gleich bei den ersten Versuchen zur Hervorhebung folgender charakteristischer Eigentümlichkeit einer Sängerstimme geführt: Bei den niedrigen und mittleren Tönen einer männlichen Sängerstimme bemerkt man immer ein sehr scharfes Überwiegen einiger (nur eines oder zwei) harmonischer Obertöne. Zur Erläuterung dieser Tatsache ziehen wir einige Beispiele heran:

Die Spektren† 1*, 2, 4, 5 (Tabelle 2 der Spektren) beziehen sich auf den Ton $C = 129$ Schw./sec. Hier sehen wir überall das Überwiegen des vierten und des achten harmonischen Obertones (517 und 1034 Schw./sec) sowohl für den Vokal *a* (1 und 2) als auch für *e* (4) und *o* (5). Die Schallkurve des Vokals *a* wurde sehr viele Male aufgenommen: alle Analysenresultate sind hier nicht angeführt, da sie völlig identisch mit den Spektren 1 und 2 sind, welche auf diese Weise sich als typisch für den Vokal *a* ergeben. Im Spektrum des Vokals *e* ist noch die Verstärkung des zehnten harmonischen Obertones, im Spektrum des Vokals *o* die des sechsten harmonischen Obertones zu bemerken. Bei

† Mit dem Zeichen * sind die Nummern derjenigen Spektren bezeichnet, welche sich auf die in der diesem Artikel beigefügten photographischen Tabelle 1 enthaltenen Schallkurven beziehen.

dem Tone $A = 217$ (Spektren 8 und 9*) und $B = 231$ (13) ist für den Vokal *a* das Überwiegen des zweiten harmonischen Obertones (435 und 462 Schw./sec) ersichtlich †). Bei dem Tone $C' = 259$ für den Vokal *a* (Spektrum Nr. 14) finden wir ein starkes Überwiegen des zweiten und des vierten harmonischen Obertones (517 und 1034 Schw./sec). Außerdem wurden für den Vokal *a* und denselben Ton $C' = 259$ mehrere Schallkurven aufgenommen und danach Spektren konstruiert. Diese Spektren haben sich als völlig identisch mit dem Spektrum Nr. 14 ergeben, welches demnach ebenso typisch für einen Sängervokal *a* und den Ton $C' = 259$ ist, wie die Spektren Nr. 1 und 2 es für den Ton $C = 129$ sind. Für die Vokale *e* (Spektrum 18), *o* (Spektrum 20) und *i* (Spektrum 19) bleibt das Überwiegen des zweiten harmonischen Obertones überall erhalten. Für *e* ist außerdem eine Verstärkung des fünften harmonischen Obertones, für *i* des sechsten und des siebenten vorhanden. Für *o* sind alle Obertöne außer dem zweiten schwach.

Die Spektren 3*, 7 (Ton *C*), 10, 11 (Ton *A*), 15, 16, 17, 21* (Ton *C'*) beziehen sich alle auf gesungene Töne von Gesprächcharakter, obwohl ein Teil von ihnen (Spektrum 3, 10, 11, 15, 16, 17) den Stimmen geübter Sänger entstammt. Bei diesen Tönen wurden die charakteristischen Merkmale des Vokals hervorgehoben zuungunsten des musikalischen Wohlklanges des betreffenden Tones. Die Spektren zeigen, daß wir bei Nichtsängerstimmen kein Überwiegen einzelner harmonischer Obertöne haben, sondern daß die Obertöne in einem breiten Frequenzbereich verstärkt werden.

Die scharf ausgeprägte Verstärkung bestimmter harmonischer Obertöne bei einem Sängerton ist wahrscheinlich durch die kleine Dämpfung der als Resonator wirkenden Lufthöhlen hervorgerufen, sowie durch einen in bezug auf Volumen und Form bestimmten bei den meisten Sängern ähnlichen Bau dieser Höhlen. Die Verkleinerung der Dämpfung der Resonatoren könnte durch eine Vergrößerung der Festigkeit der Wände dieser Höhlen, oder durch Verkleinerung der dämpfenden Wirkung des Bereiches der Nasenrachen- und Nasenhöhle erklärt werden, wobei diese Verkleinerung durch Erhebung des weichen Gaumens und Verdeckung der Öffnung nach der Nase zustande käme; so zeigt auch das Spektrum 6 (*o* mit Nasencharakter, Ton $C = 129$) eine gewisse Steigerung der Dämpfung im Vergleich zum normalen Gesangvokal *o* (Spektrum 5).

† Sängervokal *a* im Bereich von $G = 194$ bis etwa $B = 231$ bei Baß und Bariton, etwas verstummt (gedeckt) ist und wie *a* mit Beimischung von *o* klingt.

Tabelle 3. Lage der Formanten der Sängerstimmen.

Nr. der Kurve	Bezeichnung des Sängers	Vokal	Höhe des Grundtones	Art der Stimme	Klangfarbe	Hauptformanten 1	Hauptformanten 2	Schwache Formanten 3
			Männliche Stimme.					
3	T.	a	$C = 129$	Baß	Sängerstimme	517	1034	1293
4	T.	„	„	„	„	517	1034	1422
30	Ob.	„	„	„	„	517	1034	1293
39	E.	„	„	„	„	517	1034	—
40	E.	„	„	„	Kehlkopf-Klangfarbe	517	1034	—
Mittel aus 5		a	$C = 129$	Baß	Sängerstimme	517	1034	1330 schwach
6	T.	$a, (a^o)$*	$A = 217$	Baß	Sängerstimme	500	850	1615
37	R.	„	$B = 231$	Bariton	„	510	1045	—
70	W.	„	$A = 217$	„	„	520	—	—
Mittel aus 3		$a, (a^o)$	In der Nähe von A	verschieden	Sängerstimme	510	945	—
61 a	J.	a	$A = 217$	Tenor	Offene Sängerstimme	510	1210	—
9	T.	$a, (a^o)$	$C' = 259$	Baß	Sängerstimme	517	1090	1530
42	E.	„	„	„	„	517	1140	—
43	E.	„	„	„	„	517	1035	—
45	Ok.	„	„	„	„	535	1080	1870
47	E.	„	„	„	„	517	1035	1550
71	W.	„	„	Bariton	„	517	1060	—
Mittel aus 6		$a, (a^o)$	$C' = 259$	verschied.	Sängerstimme	526	1075	1707
14	T.	e	$C = 129$	Baß	Sängerstimme	517	1034	1293
15	T.	o	„	„	„	470	775	1100
16	T.	i	„	„	„	259	2100	517
17	T.	u	„	„	„	490	—	—
53	E.	e	$C' = 259$	Baß	Sängerstimme	517	1240	2590
54	E.	i	„	„	„	467	1680	1035
55	Ok.	o	„	„	„	517	—	—
10	T.	$a, (a^u)$*	$Es' = 308$	Baß	Sängerstimme, gedeckt	370	972	—
11	T.	„	„	„	Sängerstimme, zu sehr gedeckt	308	922	—
12	T.	„	„	„	Sängerstimme, gedeckt	308	1110	—
34	R.	„	„	Bariton	„	370	1230	—
73	W	„	„	„	„	308	616	—
Mittel aus 5		$a, (a^u)$	$Es' = 308$	verschieden	Sängerstimme, gedeckt	308	970	—

* a^o bedeutet den Vokal a, zu dem o beigemischt ist; $a^u = a$ mit u beigemischt.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

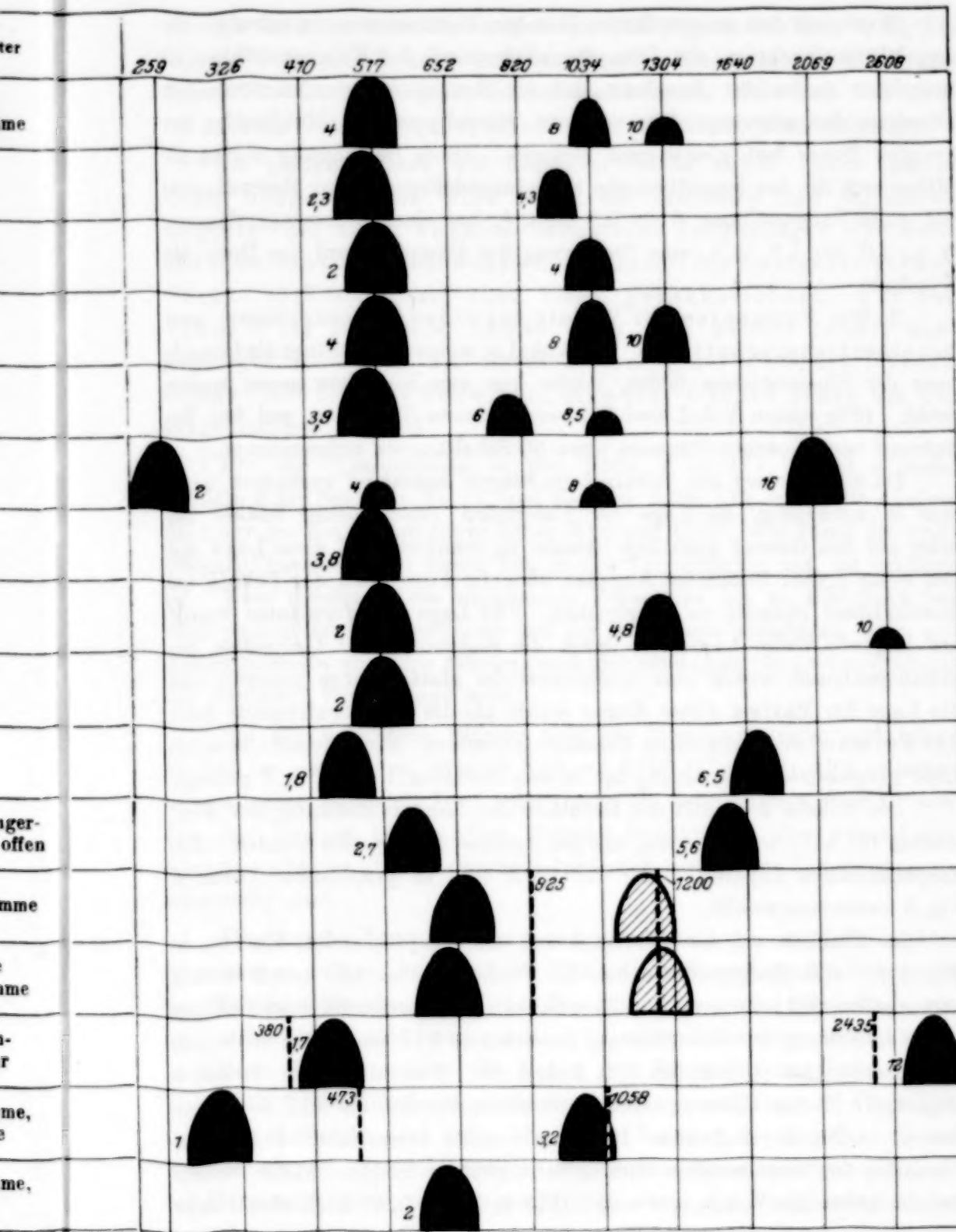
Nr. der Kurve	Bezeichnung der Sängers	Vokal	Höhe des Grundtones	Art der Stimme	Klangfarbe	Hauptformanten 1	Hauptformanten 2	Schwache Formanten 3
				Männliche Stimme.				
41	Ob.	*a*	$D' = 290$	Bariton	Offene Sängerstimme	725	—	—
33	R.	„	$Es' = 308$	„	„	585	1536	—
35	R.	„	„	„	„	616	—	—
72	W.	„	„	„	„	308	—	—
Mittel aus 4		*a*	D', Es'	verschieden	Offene Sängerstimme	635	—	—
65	*R*	*a*	$E' = 326$	Bariton	Falset	1000	—	—
				Frauenstimme.				
18	Wl.	*a*	$D'' = 580$	Sopran	Sängerstimme	700	1320	—
19	Wl.	„	$D' = 290$	„	Sänger-Bruststimme	640	1320	—
20	Wl.	„	$A' = 435$	„	Sängerstimme	550	1170	—
Mittel aus 3		*a*	verschied.	Sopran	Sängerstimme	630	1250	—
				Klangfarbe einer Gesprächstimme. (Es ist der Ton geübter sowie ungeübter Stimmen registriert.)				
5	T.	*a*	$C = 129$	Baß	Gesprächstimme	608	1070	1293
62	K.	„	„	Tenor (nicht Sänger)		648	1163	—
8	T.	„	$A = 217$	Baß	„	651	1235	—
27	Ob.	„	„	Bariton	Gesprächs-Gurgelstimme	651	1088	1740
28	K.	„	„	Tenor (nicht Sänger)	Gesprächstimme	651	1088	1740
63	K.	„	„	„	„	651	1085	1950
49	E.	„	$C' = 259$	Baß	„	700	1400	2063
64	K.	„	„	Tenor (nicht Sänger)	„	622	1293	1810
68	K.	„	$Es' = 308$	„	Schrei	616	—	—
Mittel aus 9		*a*	verschieden	verschieden	Gesprächstimme	650	1180	1800
50	K.	*u*	$C = 129$	Tenor (nicht Sänger)	Gesprächstimme	259	—	—
51	R.	*i*	$C' = 259$	Bariton	„	453	3000	—
52	E.	*o*	$C' = 259$	Baß	„	517	1035	1557

Dagegen ist es gewiß auch möglich zu vermuten, daß schon der ursprüngliche von den Stimmlippen des Kehlkopfes erzeugte Ton bei der Stimme eines Sängers eine deutliche Eigenart hat, die ihn von demselben Tone der gewöhnlichen Sprache unterscheidet. Die Lösung dieser Frage bedarf selbstverständlich einer besonderen Untersuchung.

Nr.	Nr. der Spektren	Vokal	Tonhöhe	Art der Stimme	Klangcharakter
1	—	*a*	*C* = 129	Versch. männl. Mittel aus 7	Richtige Sängerstimme
2	—	a^o *	*A* = 217	Versch. männl. Mittel aus 3	"
3	—	a^{o*}	*C'* = 259	Versch. männl. Mittel aus 6	"
4	4	*e*	*C* = 129	Baß	"
5	5	*o*	*C* = 129	"	"
6	—	*i*	*C* = 129	"	"
7	—	u^{o*}	*C* = 129	"	"
8	18	*e*	*C'* = 259	"	"
9	20	*o*	*C'* = 259	"	"
10	19	*i*	*C'* = 259	"	"
11	11	*a*	*A* = 217	Tenor	Richtige Sängerstimme, sehr offen
12	—	*a*	*C* = 129 *A* = 217 *C'* = 259	Versch. männl. Mittel aus 9	Gesprächstimme
13	—	*a*	*D'* = 290 *A'* = 435 *D''* = 580	Sopran Mittel aus 3	Richtige Sängerstimme
14	16	*i*	*C'* = 259	Bariton	Gesprächcharakter
15	—	a^{u*}	*Es'* = 308	Versch. männl. Mittel aus 5	Sängerstimme, gedeckte
16	—	*a*	*Es'* = 308	Versch. männl. Mittel aus 4	Sängerstimme, offene

Fig. 3. Schema der Formartenbildung be

* a^o oder a^u bedeutet Vokal *a*, dem *o* oder bzw. *u* beigemischt ist; u^o Vokal *u* mit *o* beigemischt



ildung bverschiedenen Vokalen im Singen und Gespräch.

gemischdm Singen nimmt man dennoch (in bestimmten Tonhöhen) a^o, a^u und u^o für reine Vokale an.

Wenn wir den ersterwähnten Standpunkt einnehmen, so erlauben die angeführten Spektren das Dämpfungsdekrement der Resonanzhöhlen zu berechnen (unter der Annahme, daß die Amplituden der harmonischen Obertöne des ursprünglichen von den Stimmlippen des Kehlkopfes erzeugten Tones fast gleich groß bleiben). Diese Berechnung ergibt als Mittelwert für das logarithmische Dämpfungsdekrement der Resonatoren: bei einer Sängerstimme $\vartheta = 0{,}3$ bis $0{,}4$; bei einer Nichtsängerstimme: $\vartheta = 1{,}0$ bis $1{,}5$, d. h. eine Steigerung der Dämpfung auf das Drei- bis Vierfache.

3. Die Formanten der Vokale bei einer Sängerstimme und bei einer Gesprächstimme. Der Vokal *a*, welcher unbedingt die Grundlage der Sängerstimme bildet, wurde von uns besonders genau untersucht. (Für diesen Vokal sind bei verschiedenen Tonhöhen und bei Benutzung verschiedener Stimmen etwa 30 Schallkurven aufgenommen.)

Da die Eigenart der Vokale beim Singen bedeutend verändert wird, war es notwendig, die Lage der Formanten verschiedener Vokale bei einer auf den Gesang gestellten Stimme zu ermitteln und diese Lage mit den schon früher bekannten Angaben über die Formanten der Vokale bei gewöhnlicher Sprache zu vergleichen. Die Lage der Formanten wurde auf folgende Weise bestimmt: durch die Endpunkte der Ordinaten des Schallspektrums wurde eine kontinuierliche glatte Kurve gezogen und die Lage der Maxima dieser Kurve wurde als die Resonanzfrequenz oder der Formant des bezüglichen Vokals angenommen. Ein Beispiel von solch einer graphischen Bestimmung ist an den Spektren 1, 3, 5, 6, 7 gezeigt.

Die Tabelle 3 enthält die Resultate der Lagenbestimmung der Formanten für alle Schallkurven, die der Analyse unterworfen wurden. Die hauptsächlichen Angaben dieser Tabelle 3 sind in graphischer Form in Fig. 3 zusammengestellt.

Im Hinblick auf die Tabelle 3 und die entsprechenden Kurven in Fig. 3 für eine Sängerstimme bei der Tonhöhe $C = 129$ möchten wir hervorheben, daß bei einer männlichen Stimme in allen untersuchten Vokalen eine Verstärkung der Obertöne im Bereich von 517 und 1034 Schw./sec zu bemerken ist (Fig. 3, Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6). Nur allein der Vokal *u* (Fig. 3, Nr. 7) hat einen einzigen Verstärkungsbereich um 517 Schw./sec herum. Offenbar sind diese Resonanzbereiche kennzeichnend für das Verhalten der resonierenden Höhlen beim geübten Singen. Außer diesem Bereich haben die Vokale *o*, *e* und *i* (Fig. 3, Nr. 4, 5, 6) noch zusätzliche Resonanzbereiche, die ersichtlich für den betreffenden Vokal kennzeichnend sind.

In der Höhe $A = 217$ und $C' = 259$ (Fig. 3, Nr. 2, 8, 9, 10, 11) haben wir für den Vokal *a* beinahe dieselben Resonanzbereiche wie für $C = 129$. Der niedrigere Bereich bleibt in der Nähe von 517 auch bei anderen Vokalen (*e*, *o*, *i*) erhalten, der obere aber wird verändert.

Im ganzen können wir folgenden Schluß ziehen: eine männliche Sängerstimme wird in ihrem niederen und mittleren Register bei allen Vokalen durch eine ausgeprägte Resonanz der Obertöne in einem Bereich, der dem *C* der zweigestrichenen Oktave (517 Schw./sec) nahe liegt, gekennzeichnet. Für den Vokal *a* ist außerdem immer noch eine zweite scharf ausgeprägte Resonanz im Bereich von *C* der dreigestrichenen Oktave ($C''' = 1034$ Schw./sec), also eine Oktave höher als das erste kennzeichnend.

Für die Tenorstimme in der Höhe $A = 217$, Vokal *a* (siehe Tabelle 2 der Spektren Nr. 11, und also Fig. 3, Nr. 11), ergibt die Analyse die Lage der Formanten etwas höher (610 und 1210), was durch den mehr offenen Charakter, den dieser Ton in der Tenorstimme hat, zu erklären ist. Eine Erhöhung des niedrigeren Formanten bis zu 650 Schw./sec wird auch in der Baritonstimme und der Baßstimme beobachtet, wenn von diesen Stimmen ein allzu offener (nach der russischen Gesangterminologie ein „weißer") Ton erzeugt wird.

Bei der weiblichen Stimme sind die Resonanzbereiche noch höher als bei der männlichen, nämlich 630 und 1250 (Fig. 3, Nr. 13); zwischen diesen beiden Bereichen liegt jedoch auch ein Intervall von einer Oktave. Das der Analyse unterworfene Material bezieht sich aber nur auf eine einzige weibliche Stimme, weshalb hier noch ergänzende Untersuchungen notwendig sind.

Die Lage der Formanten der gesungenen Vokale von Gesprächcharakter ist eine ganz andere. In Fig. 3, Nr. 12 ist die mittlere Lage des Formanten des Vokals *a* für eine männliche Gesprächstimme, wie diese Lage von uns gefunden wurde, angegeben. Dieselbe Zeichnung enthält zwei punktierte Linien, welche die Lagen der Formanten angeben, wie sie Crandall*) als Mittel aus seinen Beobachtungsresultaten und denjenigen von Paget**) gefunden hat. Der obere Formant des Vokals *a* stimmt beinahe überein, den niedrigeren erhalten wir etwas niedriger (650) als bei Crandall (850), was wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der

* I. Crandall, Bell Syst. Techn. Journ. **6**, 100, 1927.
** R. Paget, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 752, 1923.

englischen und der russischen Aussprache zu erklären ist. Die Lage der Formanten für den Vokal *i* (Fig. 3, Nr. 14) ist beinahe dieselbe.

Auf Grund der Analyse der Spektrumtabelle muß betont werden, daß in einer Sängerstimme die Formanten am häufigsten genau mit einem oder mit zwei (voneinander entfernten) harmonischen Obertönen zusammenfallen (siehe Spektren 1*, 2, 4, 5 ($C = 129$), Sp. 13 ($B = 231$) Sp. 14, 18, 20 ($C = 259$). Eine Ausnahme bildet der Vokal *i* (Sp. 19), in welchem die Verstärkung der harmonischen Obertöne in weiteren Bereichen, welche den 1. und 2., sowie den 6. und 7. Oberton miterhalten, zu bemerken ist.

Bei einer gewöhnlichen Stimme (beim Sprechen) sind die Resonanzbereiche, wie schon erwähnt, viel breiter; außerdem fällt das Maximum der Resonanz sehr oft zwischen die einzelnen harmonischen Obertöne, so daß als Resultat sich eine ganze Reihe voneinander der Höhe nach naheliegenden harmonischen Obertönen als verstärkt erweist. Siehe Spektren 3*, 7 ($C = 129$), 12 ($A = 217$), 15*, 16, 21* ($C = 259$). Bei dem Vokal *i* (Sp. 16) kennzeichnet sich die Verstärkung in einem sehr breiten Streifen von dem 5. bis zum 11. harmonischen Oberton.

Die erwähnten Eigentümlichkeiten können in folgender Weise zusammengefaßt werden: Ein Sänger baut seine Resonanzhöhlen so auf, daß bestimmte harmonische Obertöne (einer oder zwei) verstärkt werden, ohne dabei die benachbarten harmonischen Obertöne zu verstärken. Sehr oft begegnen wir der Verstärkung von zwei harmonischen Obertönen, welche sich um eine Oktave unterscheiden (der 4. und der 8., oder der 2. und der 4.)

4. Das hohe Register der männlichen Stimme. Die hohen Töne einer Sängerstimme, sowohl einer männlichen wie auch einer weiblichen sind durch die Anwendung des sogenannten „gedeckten" Tones gekennzeichnet. Ein „gedeckter" Ton erlaubt den schreiähnlichen Charakter zu vermeiden, welchen eine Stimme bei den hohen Tönen bekommt. Solch ein Ton ist seiner Eigenart nach etwas gedämpft (der Vokal *a* erinnert an den Vokal *u*), hat aber zu derselben Zeit einen ganz besonderen Glanz der Klangfarbe und eine ganz besondere Stärke. Ein Baß beginnt gedeckte Töne von *Dis'* = 275 an anzuwenden, ein Bariton von *Es'* = 308, ein Tenor von *Fis'* = 366.

Die Nummern 11 und 15 (Tab. 1) ergeben ein typisches Bild der Kurve eines „gedeckten" Tones. Die betreffenden Analysen zeigen das Überwiegen des Grundtones. Die Schallkurven 12 und 13 beziehen sich auf einen „gedeckten" und „offenen" Ton (letzterer aber dennoch Sängerton)

bei ein und derselben Tonhöhe ($Es' = 308$) bei einer Baritonstimme. Das Studium einer Reihe von Schallkurven „offener" und „gedeckter" Töne erlaubt folgenden Schluß zu ziehen: bei einem „offenen" Ton ist die Verstärkung des 2. harmonischen Obertones charakteristisch, bei einem „gedeckten" die Verstärkung des Grundtones, sowie ein ergänzender Verstärkungsbereich um 1000 Schw./sec herum (s. die Tabelle 2 der Spektren, Nr. 24, 28, und das Formantendiagramm, Fig. 3, Nr. 15, 16). Der niedrige Formant eines gedeckten Tones (308) gibt wahrscheinlich solch einem Tone den Charakter des Vokals *u* [der obere Formant (970) liegt auch dem oberen Formant des Vokals *u* nahe, wie letztere von Crandall für *u* im Worte „pull" gefunden worden ist (1058)].

In der photographischen Tabelle 1 führen wir die Schallkurven einer Reihe der höheren Töne einer männlichen Stimme vor, alle für den Vokal *a*: Für Baßstimme: 11 ($Es' = 308$), und 15 ($F = 345$); Bariton: 12 und 13 ($Es' = 308$), 16 ($Fis' = 366$), 18 ($A' = 435$); Tenor: 17 ($A' = 435$), 19 ($C'' = 517$), 20 ($D'' = 580$) und die Schallkurve des Falsets 14 ($E' = 326$).

Die Spektren 22*, 23, 24, 26* zeigen deutlich den schon erwähnten Unterschied zwischen einem „offenen" und einem „gedeckten" Ton. Das Spektrum 25* betrifft das Bariton-Falset bei der Tonhöhe $E' = 326$; hier ist das Überwiegen des 3. harmonischen Obertones (980) zu verzeichnen. In den hohen Noten des Baritons ist die größere Stärke des 3. (und des 2.) harmonischen Obertones zu bemerken (Spektrum 28*).

Im Ton A' sind beim Tenor (Sp. 27*) sowohl der 2. als auch der 3. Oberton verstärkt (beide beinahe in gleichem Maße). In den höheren Tönen C'' und D'' (Sp. 29) überwiegt der Grundton.

Die graphisch ermittelten Resonanzbereiche stimmen nicht mit der allgemein angenommenen Lage der Formanten des Vokals *a*, was ja auch verständlich ist, da die Eigenart des Vokals *a* sich bei den höchsten Tönen gänzlich verändert. Ohne Zweifel müßte in diesem Bereich eine gründlichere und mehr systematische Untersuchung ausgeführt werden.

5. Die Analyse der weiblichen Sängerstimme. Die Untersuchung der weiblichen Stimme ist von uns nicht so gründlich ausgeführt worden, wie die Analyse der männlichen Stimme. Die photographische Tabelle 1 enthält 8 Schallkurven (von 21 bis 28) der weiblichen Stimme von den 13, die im ganzen aufgenommen worden sind.

Die durchgeführten Analysen zeigen, daß die Klangfarbenzusammensetzung der weiblichen Stimme einfacher ist als die der männlichen. Die niederen und mittleren Noten der weiblichen Stimme sind bis zu einem

gewissen Grade den hohen Tönen der männlichen Stimme ähnlich. Vergleichen wir z. B. die folgenden Schallkurven und Spektren: Ton 580: Nr. 23, Sp. 32 (Sopran) und Nr. 20, Sp. 29 (Tenor); Ton 435: Nr. 22, Sp. 31 (Sopran) und Nr. 17, Sp. 27 (Tenor); Ton 290: Nr. 21, Sp. 30 (Sopran) und Nr. 10 (Tenor).

Die Formanten des Vokals *a* liegen bei der untersuchten weiblichen Sängerstimme (siehe Fig. 3, Nr. 13) nahe den Formanten der gewöhnlichen Sprache (es wurde nur eine Stimme untersucht).

Im oberen Register vereinfacht sich bei Steigerung der Höhe die weibliche Stimme der Klangfarbe nach immer mehr und mehr, indem sie sich einer reinen Sinuskurve nähert. Siehe Nr. 23 (580 Schw./sec), 24 (580 Schw./sec), 25 (775 Schw./sec), 26 (870 Schw./sec), 27 (939 Schw./sec), 28 (1034 Schw./sec).

Die betreffenden Spektren 32*, 33*, 34* bestätigen das Gesagte vollkommen.

Die Ausführung der Klanganalysen, die in diesem Kapitel diskutiert worden sind, war nur unter der liebenswürdigen Mitwirkung der Herren Gesangprofessoren und Sänger möglich. Deshalb erlauben wir uns an dieser Stelle dem Herrn Professor für Gesang des Moskauer Konservatoriums E. E. Egoroff, welcher ein großes Interesse an dieser Untersuchung gezeigt hat und in liebenswürdiger Weise die Schallkurven seiner Stimme, sowie der Stimmen seiner Schüler hat aufnehmen lassen, unseren tiefen Dank auszusprechen. In gleichem Maße bedanken wir uns bei Frau Professor M. W. Wladimirowa und bei dem Sänger des G. A. B. T. Herrn P. I. Tichonoff, die vielfach ihre Stimmen registriert haben. Ebenso sprechen wir unsere große Anerkennung den Mitgliedern der Methodologischen Sektion des Staatlichen Instituts für musikalische Wissenschaft (G. I. M. N) — Herrn W. A. Bogoduroff und S. A. Obritzky — aus, welche an der Aufnahme der Schallkurven der Stimmen teilnahmen und ihre kompetente Meinung über die Qualität des registrierten Tones äußerten.

III. Die Analyse der Klangfarbe musikalischer Streichinstrumente.

Von den musikalischen Instrumenten wurden hauptsächlich Streichinstrumente altertümlicher italienischer Meister aus der Staatlichen Kollektion und moderne von heutigen Moskauer Meistern untersucht.

Unter den untersuchten Instrumenten befinden sich: eine Violine von Maggini, zwei Violinen von Jeronimus Amatius, eine Violine von Nikolaus Amatius, vier Violinen von Antonius Stradivarius

(von denen eine dem bekannten Virtuosen Jahn Kubelik gehört), eine Violine von Omobono Stradivarius; Bratschen von Andreas Guarneri, Rugieri, ein Cello von Montagnana und Instrumente, Violinen und Cellos, Moskauer Meister, einige von diesen letztgenannten Instrumenten sind auf der Preisausstellung der Streichinstrumente, die in Moskau im Herbst 1926 stattgefunden hat, prämiiert. Im ganzen wurden etwa 200 Schallkurven aufgenommen, von denen 40 in der photographischen Tabelle 1 beigefügt sind.

Schon Helmholtz*) hat nach der Methode Lissajousscher Figuren die Schwingungen von Saiten beobachtet, die mit einem Bogen erregt wurden. Er erhielt für die Schwingungen des Mittelpunktes einer Saite die bekannten Kurven, die in Fig. 4 dargestellt sind. Von der Betrachtung dieser Form der Schwingungen einer vom Bogen erregten Geigensaite ausgehend, stellte Helmholtz**) eine Theorie ihrer Schwingungen auf. Es folgt aus der Schwingungsgleichung einer Saite, daß die Amplitude der harmonischen Obertöne umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl des Obertones ist. Eine schwingende Saite enthält alle Obertöne, die geradzahligen sowie die ungeradzahligen, welche sich unter dem vorhandenen Elastizitätsgrade der Saite ausbilden können, wobei Violinsaiten, wie Helmholtz versichert, leicht Obertöne bis zum sechsten und mit Mühe bis zum zehnten ergeben.

Fig. 4. Schwingungskurve der Violinensaite nach Helmholtz.

Aus den von uns aufgenommenen Schallkurven läßt sich beweisen, daß im allgemeinen die Schallkurven eines Violintones nicht das Aussehen haben, welches von Helmholtz für die Schwingungen von Saiten erhalten wurde — die Kurven von Helmholtz erhält man nur bei sehr starkem Aufdrücken des Bogens; siehe z. B. Nr. 29 in Tabelle 1. Außerdem wird die Kurvenform sehr stark von den verschiedenen Arten der Erregung der Saiten mit dem Bogen: Aufdrücken des Bogens, Stelle, wo die Saite gestrichen wird, Geschwindigkeit der Bewegung des Bogens, Zustand der Härchen des Bogens (Kolophonium), Lage der Härchenfläche des Bogens relativ zur Saite usw., beeinflußt. Die weiter unten angegebenen Kurven stellen Schallkurvenaufnahmen einer *G*-Saite*** ein

* H. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen, 1877, S. 137.

** H. Helmholtz, Phil. Mag. **21**, 393, 1860.

*** Die *G*-Saite, wenn offen, hat 194 Schw./sec. Die *D*-Saite, wenn offen, hat 290 Schw./sec. Die *A*-Saite, wenn offen, hat 435 Schw./sec. Die *E*-Saite, wenn offen, hat 652 Schw./sec.

und derselben Geige unter gleichen übrigen Bedingungen, aber bei verschiedenem Erregen der Saite mit dem Bogen dar. Nr. 30 bezieht sich auf ein starkes Aufdrücken des Bogens näher zum Stege, Nr. 31 auf ein schwaches Aufdrücken in der Mitte zwischen Griff und Steg, Nr. 32 dasselbe näher zum Griff, Nr. 33 schwaches Aufdrücken des Bogens neben dem Griff, Nr. 34 schwaches Aufdrücken des Bogens näher zum Stege, Nr. 35 schnelle Bewegung des Bogens in der Mitte zwischen Griff und Steg. Dasselbe wird auch bei anderen Saiten beobachtet, z. B. Nr. 36, *D*-Saite derselben Geige (offen) normal erregt, Nr. 37 erregt näher zum Griff.

Die Verschiedenheit der Kurven wird durch das stärkere Hervorheben dieser oder jener harmonischen Obertöne, welche sich bei der Erregung einer Saite mit dem Bogen ausbilden können, hervorgerufen. Wenn wir aber das künstlerische Spiel auf einer Geige ins Auge fassen, die „Striche" mit dem Bogen, Vibrationen usw., so werden im allgemeinen viel kompliziertere Kurven erhalten. Öfters wird eine nicht periodische Kurve oder eine kontinuierliche Veränderung der Phase der Obertöne beobachtet; in einigen Fällen erinnern die Schallkurven der Geigen an die Schallkurven einer Sängerstimme (Nr. 38, 39, 41).

Zum Beispiel stellt Nr. 38 einen „Orchesterstreich" (schnelle Bewegung des Bogens auf und ab an einer Saite) an der *G*-Saite (offen) dar. Nr. 39 — Vibrato auf der Geige — ist interessant im Vergleich mit den Schallkurven der Sängerstimme (Nr. 11, 15, 19, 20). Die Kurven sind, wie leicht einzusehen, ihrer Eigenart nach sehr ähnlich. Solch eine Form der Kurve wird, wie schon erwähnt, durch das Vorhandensein unharmonischer Obertöne bedingt. Nr. 40 stellt die Schallkurve eines „pizzicato" auf der *A*-Saite (Kneifen der Saite mit dem Finger), Nr. 41 eine Änderung der Phase des Obertons bei Veränderung der Richtung der Bogenbewegung dar. Die Grundtöne der offenen Saiten, auf einer verkürzten Saite erzeugt (der Ton *D* auf der *G*-Saite erzeugt, der Ton *A* auf der *D*-Saite, der Ton *E* auf der *A*-Saite), sind gewöhnlich nicht so glänzend, sind gedämpfter, stumpfer, als wenn dieselben Töne auf den betreffenden offenen Saiten erzeugt werden. In den Schallkurven äußert sich dieser Umstand durch das Fehlen der hohen harmonischen Obertöne — z. B. stellt Nr. 42 die Schallkurve des Tones *D*, auf der *G*-Saite erzeugt, dar (vergleiche die Kurven 36, 37 derselben Geige).

Auf diese Weise verändert die Art der Erregung mit dem Bogen in starkem Maße das Tonspektrum eines Instrumentes. Bei künstlerischen Vorträgen liegt diese Gestaltung in den Händen des

Künstlers, so daß die Klangfarbe und der Wohllaut eines Instrumentes in starkem Maße von der Kunst, den Bogen zu führen, abhängen.

Die Wirkung des Dämpfers (Sordine) äußert sich darin, daß die hohen harmonischen Obertöne verschwinden und der Grundton verstärkt wird. Für die *G*-Saite, wo der Grundton beinahe fehlt, bezieht sich das auf den zweiten und dritten harmonischen Oberton. So stellt die Schallkurve Nr. 43 den Ton *D* auf derselben Violine bei Benutzung des Dämpfers dar; verglichen mit Nr. 36, 37.

Unter normalen Bedingungen des Streichens mit dem Bogen, d. h. bei mittlerem Aufdrücken, mittlerer Geschwindigkeit der Bogenbewegung, wenn der Bogen im Abstand $^1/_{10}$ bis $^1/_{11}$ vom Ende der Saite geführt wird, wobei der Vortragende ein und derselbe ist, werden bei ein und derselben Geige meistenteils identische Kurven erhalten.

Verschiedene Violinen verschiedener Meister ergeben sogar beim Festhalten dieser Bedingungen auf denselben Saiten, verschiedene, für jede Violine charakteristische Kurven. Dabei liefern Violinen, die ihrer Klangfarbe nach ähnlich sind, auch ähnliche Kurven.

Es ist interessant zu bemerken, daß bei den vier untersuchten Violinen von Ant. Stradivarius einige Saiten identische Schallkurven ergeben. Folgende Schallkurven stellen den Ton der *G*-Saite verschiedener Violinen dar: Nr. 30 den Ton der *G*-Saite bei einer Violine von Omobono Stradivarius, Nr. 44 bei der Violine Nr. 1 von Ant. Stradivarius, Nr. 46 bei einer Violine von T. Podgorny (modernes Instrument), Nr. 47 bei einem Instrument von Maggini, Nr. 48 von Nikolaus Amatius, Nr. 49 bei einer Violine von E. Vitatchek, Nr. 50 bei einer Violine von Antonius Stradivarius, welche Jahn Kubelik gehört (Nr. 3).

Die Klangfarbe der Instrumente Nr. 30, 44 und 50 von Stradivarius ist sehr ähnlich, sowie die Kurvenform, dagegen ist die Klangfarbe (und also die Kurven) der anderen Instrumente verschieden. Durch einen sehr guten Ton zeichnen sich die Violinen aus, deren Nummern der Schallkurven 30, 44, 48, 49 und 50 sind. Es werden also die verschiedenen Typen der Instrumente durch eine bestimmte Kurve gekennzeichnet.

Tonanalysen der einzelnen Saiten. Auf Grund der Darstellung der aufgenommenen Kurven durch Fourierreihen, kann man folgende Eigentümlichkeiten des Tones guter Geigen hervorheben.

„*G*-Saite". Für die *G*-Saite (wenn offen — 194 Schw./sec) ist das beinahe vollkommene Fehlen des Grundtones kennzeichnend. Die

größte Intensität haben der zweite und der dritte harmonische Oberton, höhere harmonische Obertöne sind schwächer ausgeprägt, wobei manchmal der fünfte und der vierte hervortreten (vgl. die Spektren 35*, 36*, 39*, 40*, 41* und die Kurven Nr. 30, 44, 47, 48, 49). Das Vorhandensein eines starken siebenten harmonischen Obertones verursacht eine Undeutlichkeit, oder eine Heiserkeit der Klangfarbe — siehe z. B. die Spektren 37*, 38*, 42 und die Kurven Nr. 46 (moderne Instrumente) und Nr. 45 (ein verletztes Instrument von Stradivarius).

Die „*D*-Saite". Auf der *D*-Saite hat bei guten Violinen der Grundton 290 Schw./sec die größte Energie; außerdem treten der zweite und der fünfte harmonische Oberton hervor. Vgl. die Spektren 43*, 44*, 46*, 47*, 49 und die Kurven Nr. 36, 51, 53, 54. Bei der untersuchten Violine von Maggini aber wurde das beinahe vollständige Fehlen des Grundtones gefunden und die größte Energie fällt auf den zweiten harmonischen Oberton; die Kurve Nr. 52 und Spektrum 45*. Dieser Umstand steht ersichtlich im Zusammenhang mit der allgemein bekannten Alt-ähnlichen Klangfarbe der Violinen von Maggini (eine weiche, etwas stumpfe Klangfarbe).

Die „*A*-Saite" (wenn offen 435 Schw./sec). Bei guten Violinen fällt der größte Energiewert auf den Grundton, weiter tritt der dritte und manchmal der vierte harmonische Oberton hervor (vgl. die Spektren 50, 51*, 53, 55, 56* und die Kurven Nr. 55, 56, 57, 58). Bei den obenerwähnten Violinen von Maggini ist der Grundton auch bei der *A*-Saite verhältnismäßig sehr schwach (s. Spektrum 54* und die Kurve Nr. 56), was für die *A*-Saite ungewöhnlich ist und mit der obenerwähnten Eigentümlichkeit der Violinen von Maggini im Zusammenhang steht; die *A*-Saiten und die *E*-Saiten haben bei dieser Violine einen zu offenen Ton („glasartige" Klangfarbe).

Die „*E*-Saite" (wenn offen 652 Schw./sec). Für die *E*-Saite ist die große Stärke des zweiten harmonischen Obertones kennzeichnend. Außerdem ist gewöhnlich der Grundton ziemlich stark. Bei der untersuchten Violine von N. Amati tritt der vierte harmonische Oberton hervor (s. die Spektren 58*, 59*, 60, 61*, 62*, 63* und die Kurven Nr. 59, 60, 61, 62, 63, 64). Die Violine von Maggini zeigt wieder eine Eigentümlichkeit (Spektrum 64* und die Kurve Nr. 63): der Grundton ist hier sehr stark.

Wenn man die Schallkurven einer schlechten Fabrikgeige (Nr. 58, Spektrum 57) mit dem Tonklang guter italienischer Instrumente vergleicht, so kann man bemerken, daß die Schallkurven derselben Saiten

sehr verschieden sind. Die Verteilung der Energie auf die einzelnen harmonischen Obertöne unterscheidet sich von dem regelmäßigen Gange, welcher bei guten Instrumenten beobachtet wird, wobei eine Steigerung der Intensität der hohen Obertöne zu bemerken ist. Die Steigerung der Intensität der hohen Obertöne verursacht, wie es Helmholtz bemerkt hat, eine Schroffheit und eine winselähnliche Art der Klangfarbe.

Manchmal bilden sich beim Erregen einer Saite mit dem Bogen Untertöne, d. h. Töne, deren Höhe viel niedriger ist als die Höhe des Grundtones der Saite. Das Vorhandensein solch eines Untertons kann z. B. auf der Kurve Nr. 55 bemerkt werden. Die Erklärung dieser Tatsache liegt, wie es scheint, in der Möglichkeit der Bildung von Schwebungen zwischen den durch den Bogen getrennten Saitenteilen.

Vergleicht man den Ton der alten italienischen Instrumente mit denjenigen guter moderner Instrumente Moskauer Meister, so kann man die besondere Klarheit und Reinheit der Klangfarbe der ersteren hervorheben, was nicht immer bei den modernen Instrumenten vorkommt. In den Spektren ist dieser Umstand durch eine etwas verschiedene Verteilung der Energie über die einzelnen harmonischen Obertöne, ebenso wie durch die Zusammensetzung der Spektren ausgedrückt; obwohl es manchmal den modernen Moskauer Meistern gelingt, nicht nur das äußere Aussehen und die Form der altertümlichen Instrumente, sondern auch ihren Ton nachzuahmen, was durch identische Schallkurven ausgedrückt wird.

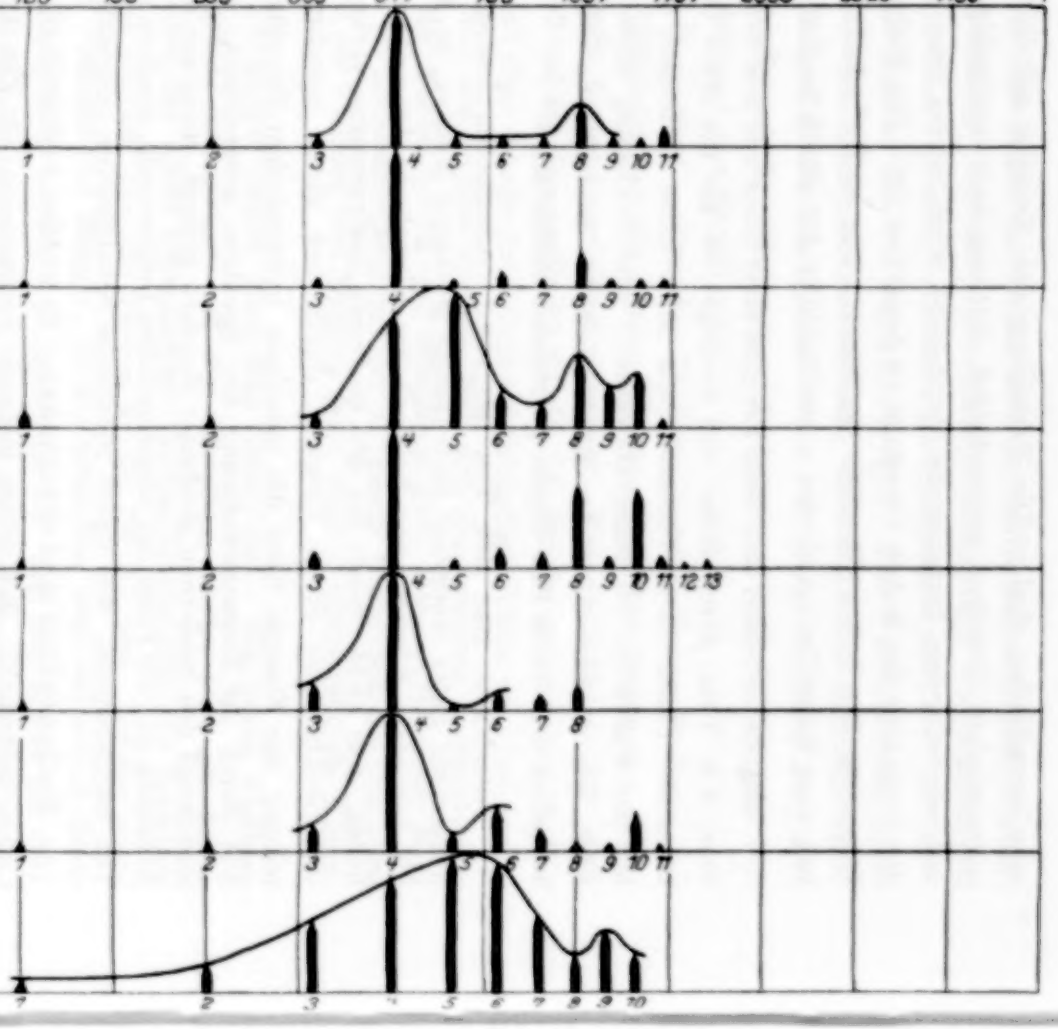
Violoncellen und Bratschen. Es wurden verhältnismäßig wenig Cellos untersucht; das waren folgende Instrumente: 1. Ein italienisches Instrument von Montagnana; 2. ein Tiroler Instrument; 3. Ein Instrument von Podgorny; 4. von Otto (Petersburg 1884) und 5. ein schlechtes Fabrikinstrument. Die ersten drei Instrumente hatten einen schönen Ton. Bei den Cellos können folgende Eigentümlichkeiten hervorgehoben werden: bei allen Saiten ist entweder das Fehlen des Grundtones zu bemerken, oder dieser Ton ist schwach ausgeprägt. Aus den übrigen harmonischen Obertönen treten der siebente, der fünfte und der dritte, also die ungeraden Obertöne hervor. Das Hervortreten der ungeraden Obertöne gibt der Klangfarbe eine gewisse weiche, etwas an Nasentöne erinnernde Schattierung, was von Helmholtz* bemerkt wurde; siehe die Spektren 65*, 66, 67, 69*, 70, 71, 73*, 74, 75, 77*, 78, 79 und die Kurven Nr. 65, 66, 67, 68.

---

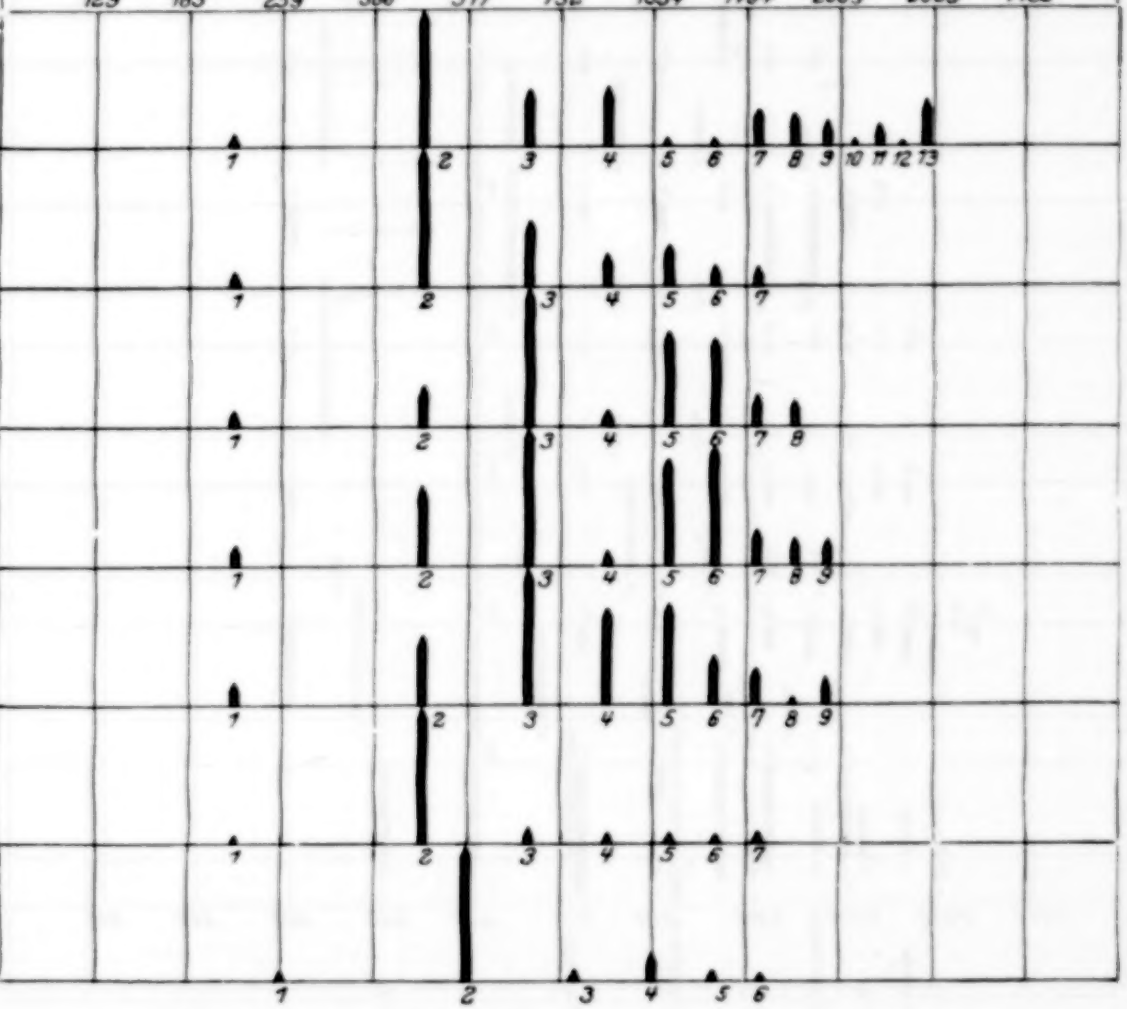
[1] H. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen, 1887, S. 132.

Tabelle 2 der Spektren.

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Vokal	Art der Stimme	Klangcharakter
1	4	4 *T*	*C* = 129	*a*	Baß	Richtige Sängerstimme (typisch)
2	—	39 *E*	*C* = 129	*a*	"	"
3	5	5 *T*	*C* = 129	*a*	"	Zu sehr offen, fast Gesprächvokal
4	—	14 *T*	*C* = 129	*e*	"	Richtige Sängerstimme
5	—	15 *T*	*C* = 129	*o*	"	"
6	—	28 *T*	*C* = 129	*o*	"	Sängerstimme mit Näseln
7	—	67 *K*	*C* = 129	*a*	Tenor, nicht Sänger	Gesprächstimme



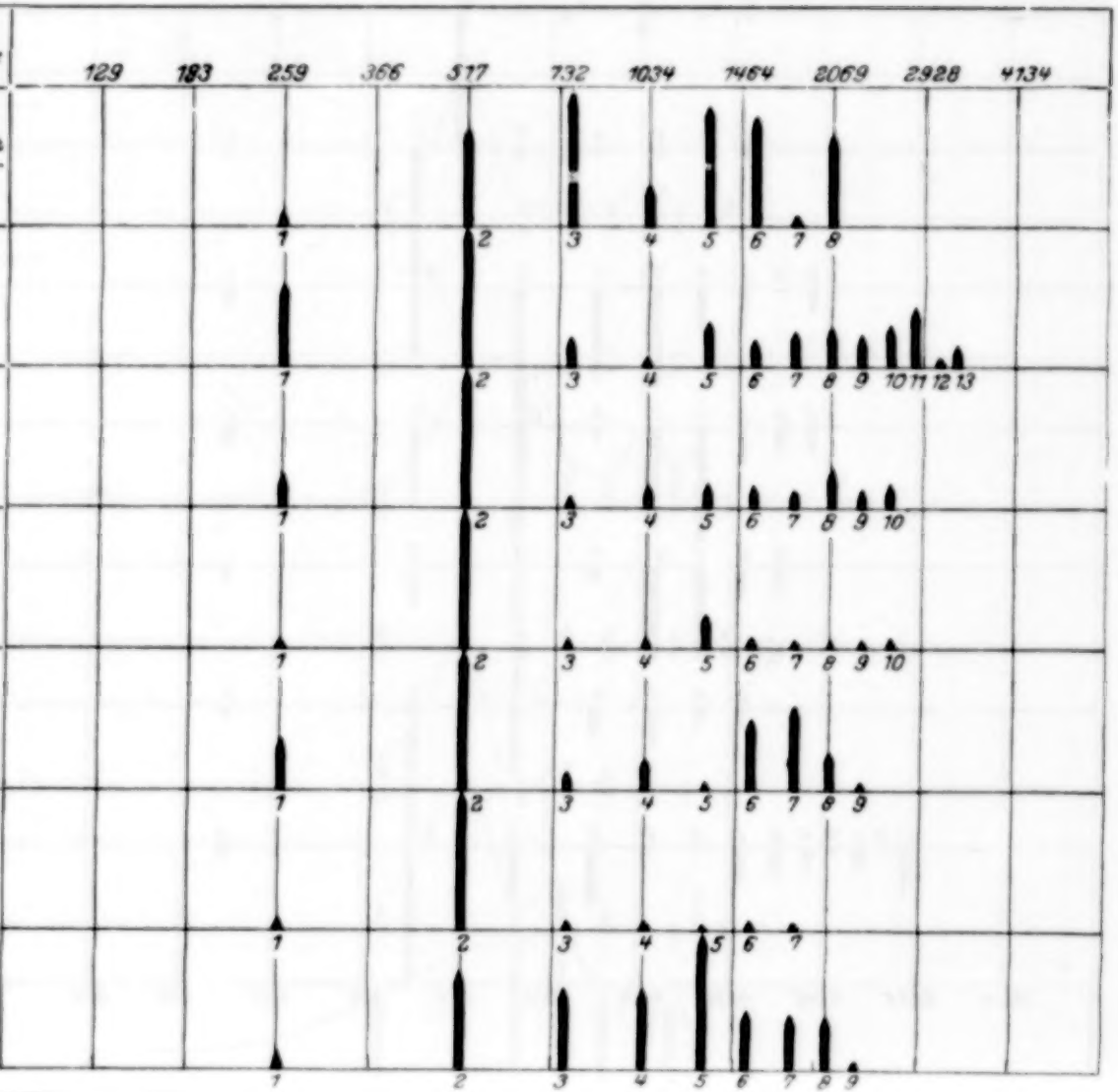
Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Vokal	Art der Stimme	Klangcharakter
8	—	6 *T*	*A* = 217	a^{o}*	Baß	Richtiger Sängervokal *a*
9	6	70 *W*	*A* = 217	a^{o}*	Bariton	"
10	—	8 *T*	*A* = 217	*a*	Baß	Zu sehr offen, fast Gesprächvokal
11	—	61 *J*	*A* = 217	*a*	Tenor	Sängerstimme, offen
12	—	63 *K*	*A* = 217	*a*	Tenor, nicht Sänger	Gesprächvokal
13	—	37 *R*	*B* = 231	a^{o}*	Bariton	Sängerstimme
14	7	43 *E*	*C'* = 259	a^{o}*	Baß	Richtige Sängerstimme (typisch)



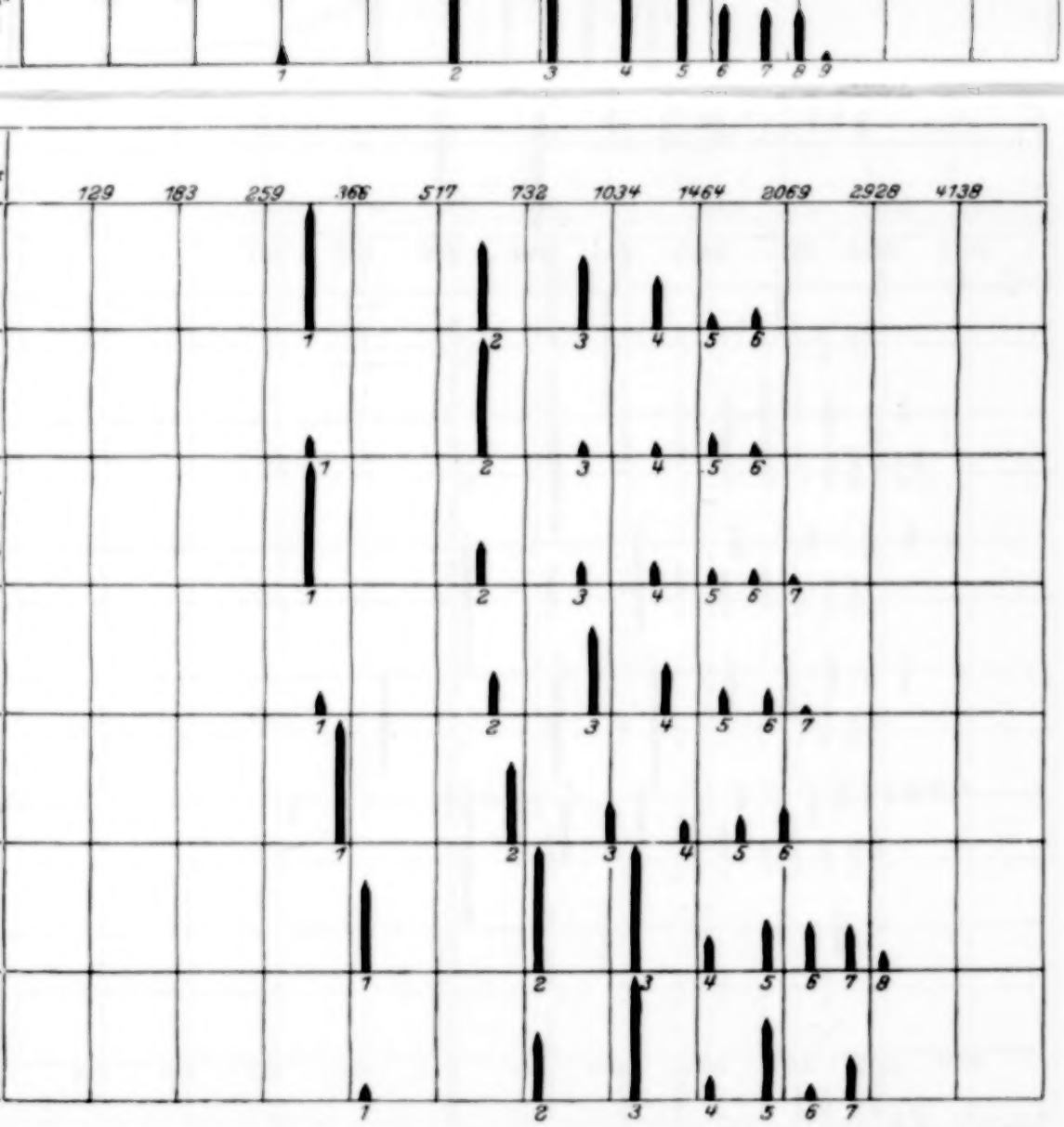
* a^{o} bedeutet *a*, dem *o* beigemischt ist.

Tabelle 2 der Spektren (Fortsetzung).

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Vokal	Art der Stimme	Klangcharakter
15	8	49 *E*	C' 259	*a*	Baß	Zu sehr offen, fast Gesprächvokal
16	—	51 *R*	C' 259	*i*	Bariton	Gesprächvokal
17	—	52 *E*	C' 259	*o*	Baß	„
18	—	53 *E*	C' 259	*e*	„	Sängerstimme
19	—	54 *E*	C' 259	*i*	„	„
20	—	55 O_K	C' 259	*o*	„	„
21	9	64 *K*	C' 259	*a*	Tenor, nicht Sänger	Gesprächvokal



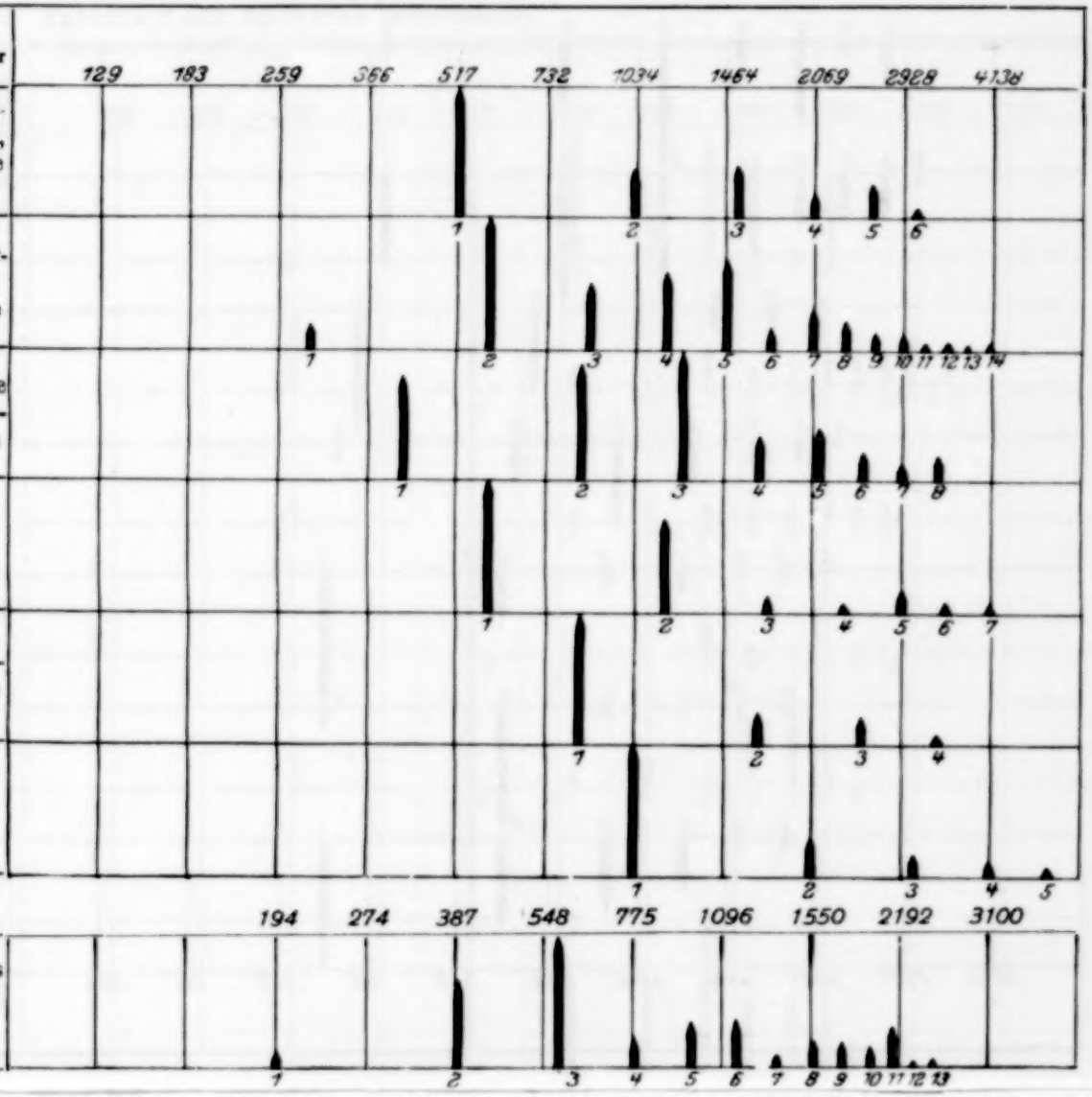
Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Vokal	Art der Stimme	Klangcharakter
21	9	64 *R*	*Es'* = 308	*a*	nicht Sänger	Sprachvokal
22	11	10 *T*	*Es'* = 308	a^u *	Baß	Sängerstimme, gedeckt
23	12	33 *R*	*Es'* = 308	*a*	Bariton	Sängerstimme, offen
24	13	34 *R*	*Es'* = 308	a^u *	„	Sängerstimme, gedeckt
25	14	65 *R*	*E''* = 326	*a*	„	Falset
26	15	13 *T*	*F''* = 345	a^u *	Baß	Sängerstimme, gedeckt
27	17	60 *J*	*A'* = 435	a^u *	Tenor	„
28	18	78 *W*	*A'* = 435	*a*	Bariton	Sängerstimme, höchste Note



* a^u bedeutet *a* mit *u* beigemischt.

Tabelle 2 der Spektren (Fortsetzung).

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Vokal	Art der Stimme	Klangcharakter
29	20	46 *J*	*D''* = 580	*a*	Tenor	Sängerstimme, höchste Note
30	21	19 *Wl*	*D'* = 290	*a*	Sopran	Sänger-Brust-stimme
31	22	20 *Wl*	*A'* = 435	*a*	„	Richtige Sängerstimme
32	23	18 *Wl*	*D''* = 580	*a*°	„	„
33	26	21 *Wl*	*A''* = 870	*a*	„	„Kopf"-Stimme
34	28	23 *Wl*	*C'''* –1034	*a*	„	„
					Name der Violine	
35	30	39	*G* = 194	—	Omobono Stradivarius	Schönes Instrument



Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Name der Violine	Klangcharakter
36	44	56	$G = 194$	Ant. Stradivarius Nr. 1	Schönes Instrument
37	45	78	$G = 194$	Ant. Stradivarius Nr. 2	Verletztes Instrument
38	46	80	$G = 194$	T. P. Nr. 1 Moskau	Modernes Instrument
39	47	87	$G = 194$	Maggini	Alt-ähnlich
40	49	122	$G = 194$	E. W. Moskau	Schönes Instrument
41	48	102	$G = 194$	Nic. Amatius	Schönes Instrument
42	—	85	$G = 194$	T. P. Nr. 2 Moskau	Modernes Instrument

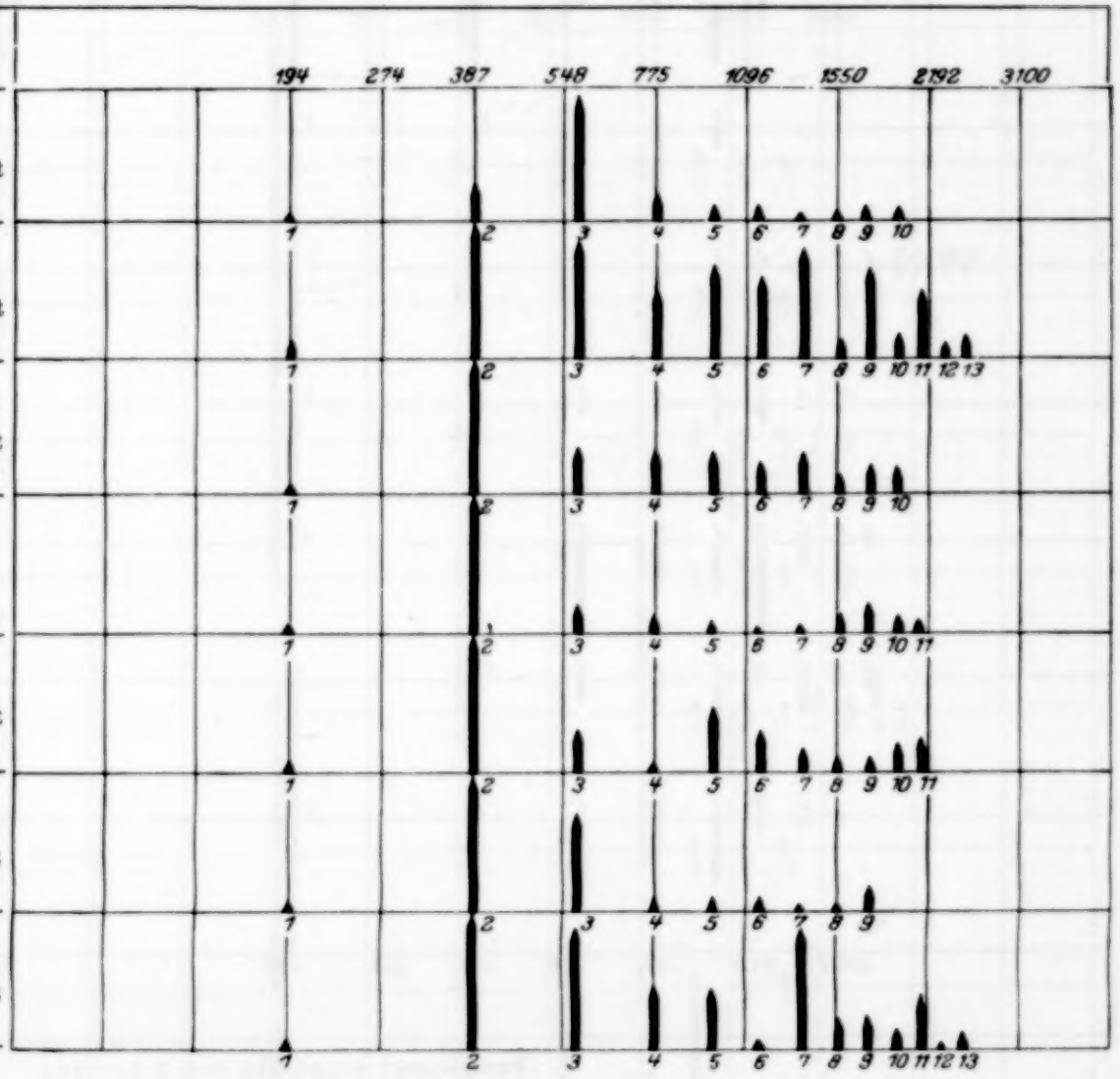
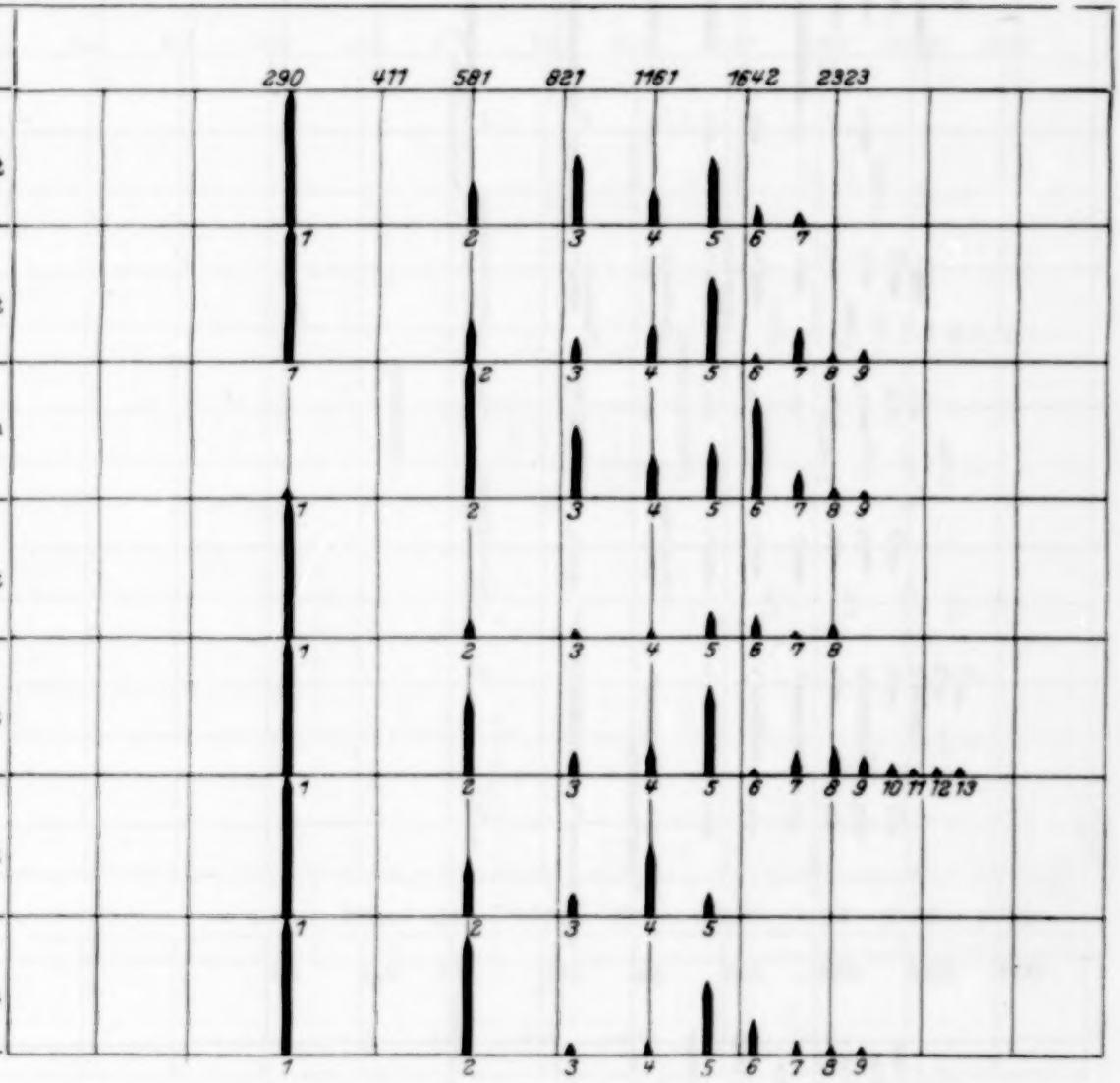


Tabelle 2 der Spektren (Fortsetzung).

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Name der Violine	Klangcharakter
43	51	54	D'_{-290}	Ant. Stradivarius Nr. 1	Schönes Instrument
44	36	121	D'_{-290}	Omobono Stradivarius	Schönes Instrument
45	52	87	D'_{-290}	Maggini	Alt-ähnlich
46	53	130	D'_{-290}	E. W. Moskau	Schönes Instrument
47	54	102	D'_{-290}	Nic. Amatius	Schönes Instrument
48	—	77	D'_{-290}	Ant. Stradivarius Nr. 2	Verletztes Instrument
49	—	85	D'_{-290}	T. P. Nr. 2 Moskau	Modernes Instrument



Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Name der Violine	Klangcharakter
50	—	137	$A' = 435$	Omobono Stradivarius	Schönes Instrument
51	55	55	$A' = 435$	Ant. Stradivarius Nr. 1	Schönes Instrument
52	—	76	$A' = 435$	Ant. Stradivarius Nr. 2	Verletztes Instrument
53	—	84	$A' = 435$	T. P. Nr. 1 Moskau	Modernes Instrument
54	56	87	$A' = 435$	Maggini	Alt-ähnlich
55	—	117	$A' = 435$	E. W. Moskau	Schönes Instrument
56	57	102	$A' = 435$	Nic. Amatius	Schönes Instrument
57	58	36	$A' = 435$	Fabrikgeige	Schlechtes Instrument

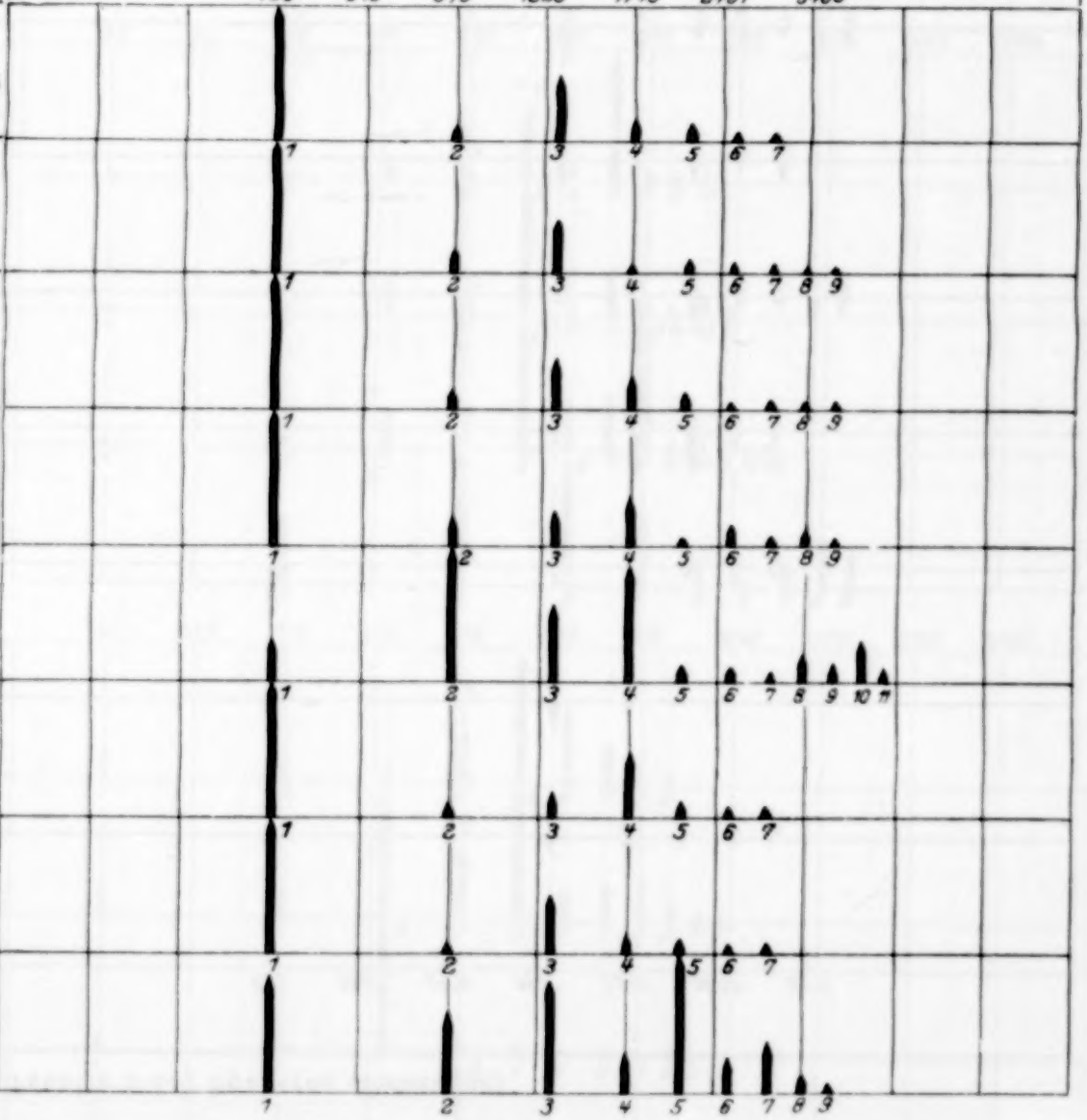
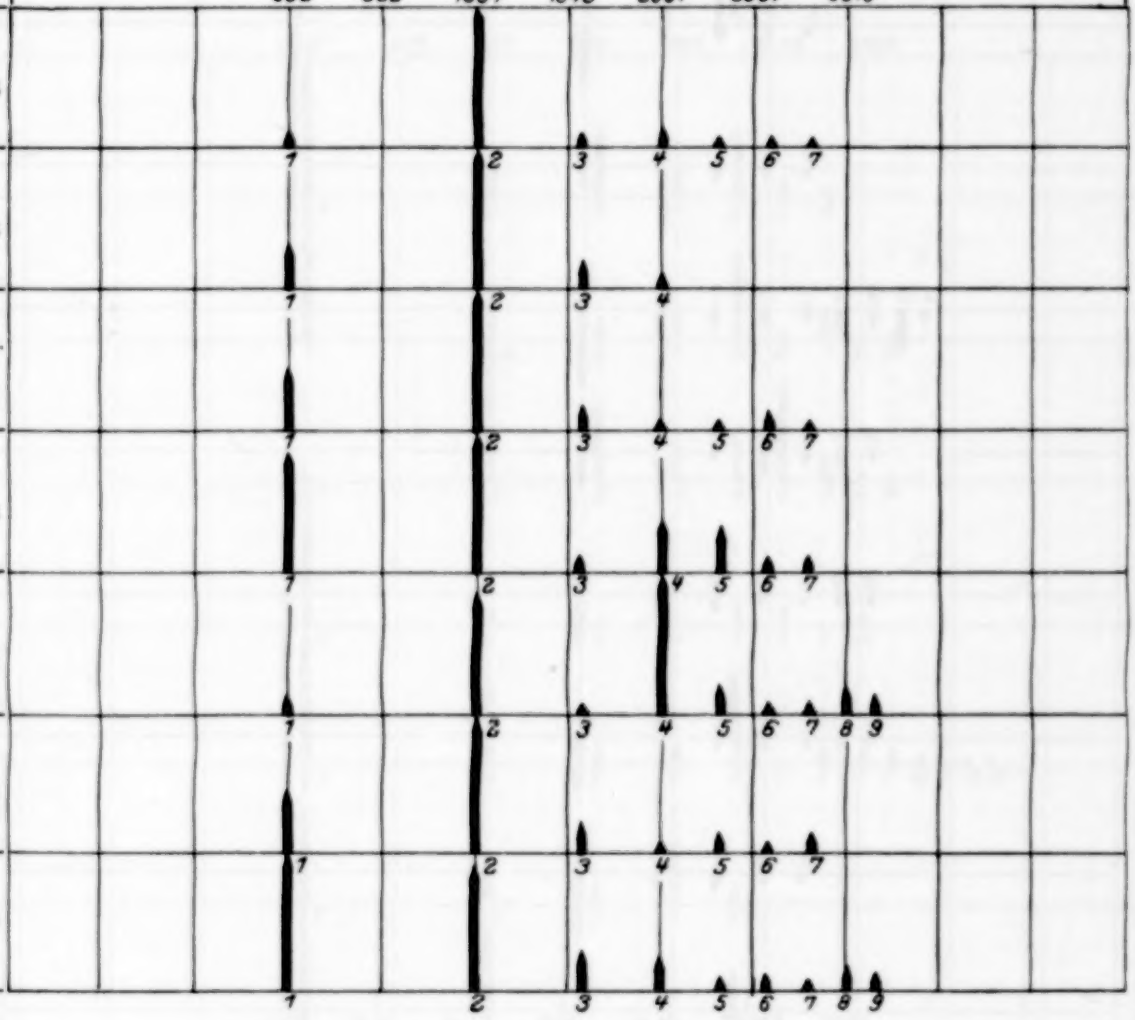


Tabelle 2 der Spektren (Fortsetzung).

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Name der Violine	Klangcharakter	Spektrum
58	59	137	E'' = 652	Omobono Stradivarius	Schönes Instrument	
59	60	55	E'' = 652	Ant. Stradivarius Nr. 1	Schönes Instrument	
60	—	76	E'' = 652	Ant. Stradivarius Nr. 2	Verletztes Instrument. E-Saite klingt gut	
61	61	79	E'' = 652	T. P. Nr. 1 Moskau	Modernes Instrument	
62	64	102	E'' = 652	Nic. Amatius	Schönes Instrument	
63	62	138	E'' = 652	E. W. Moskau	Schönes Instrument	
64	63	86	E'' = 652	Maggini	Alt-ähnlich	

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register-Nr.	Tonhöhe	Instrument	Klangcharakter
65	68	101	$C = 65$	Violoncello Montagnana	Schönes italienisch. Instrument
66	—	144	$C = 65$	Violoncello T. P. Moskau	Modernes Instrument
67	—	141	$C = 65$	Fabrikvioloncello	Schlechtes Instrument
68	—	143	$C = 129$	Bratsche And. Gvarneri	Schönes Instrument
69	67	101	$G = 97$	Violoncello Montagnana	Schönes Instrument
70	—	144	$G = 97$	Violoncello T. P. Moskau	Modernes Instrument
71	—	141	$G = 97$	Fabrikvioloncello	Schlechtes Instrument
72	—	143	$G = 194$	Bratsche And. Gvarneri	Schönes Instrument

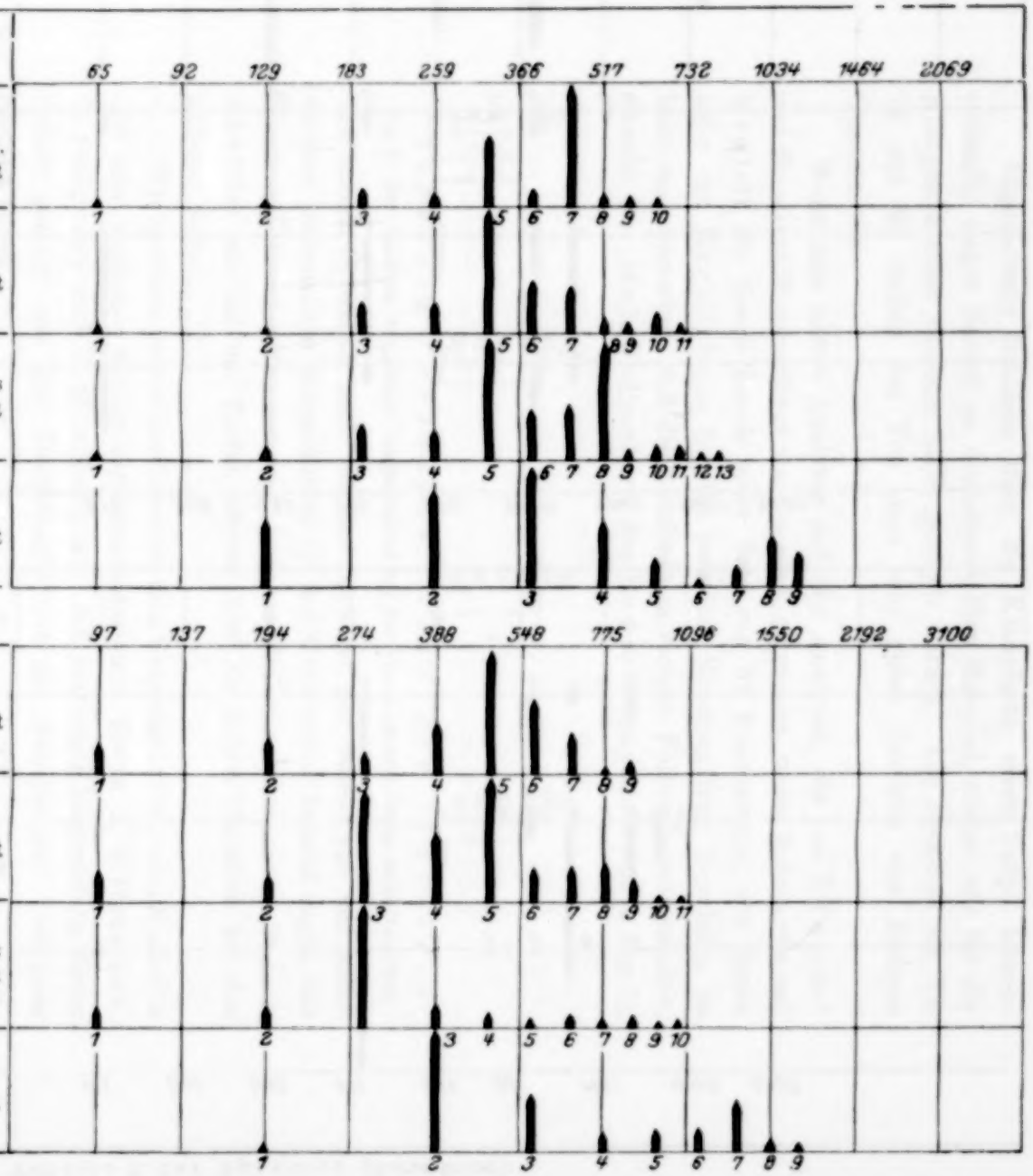
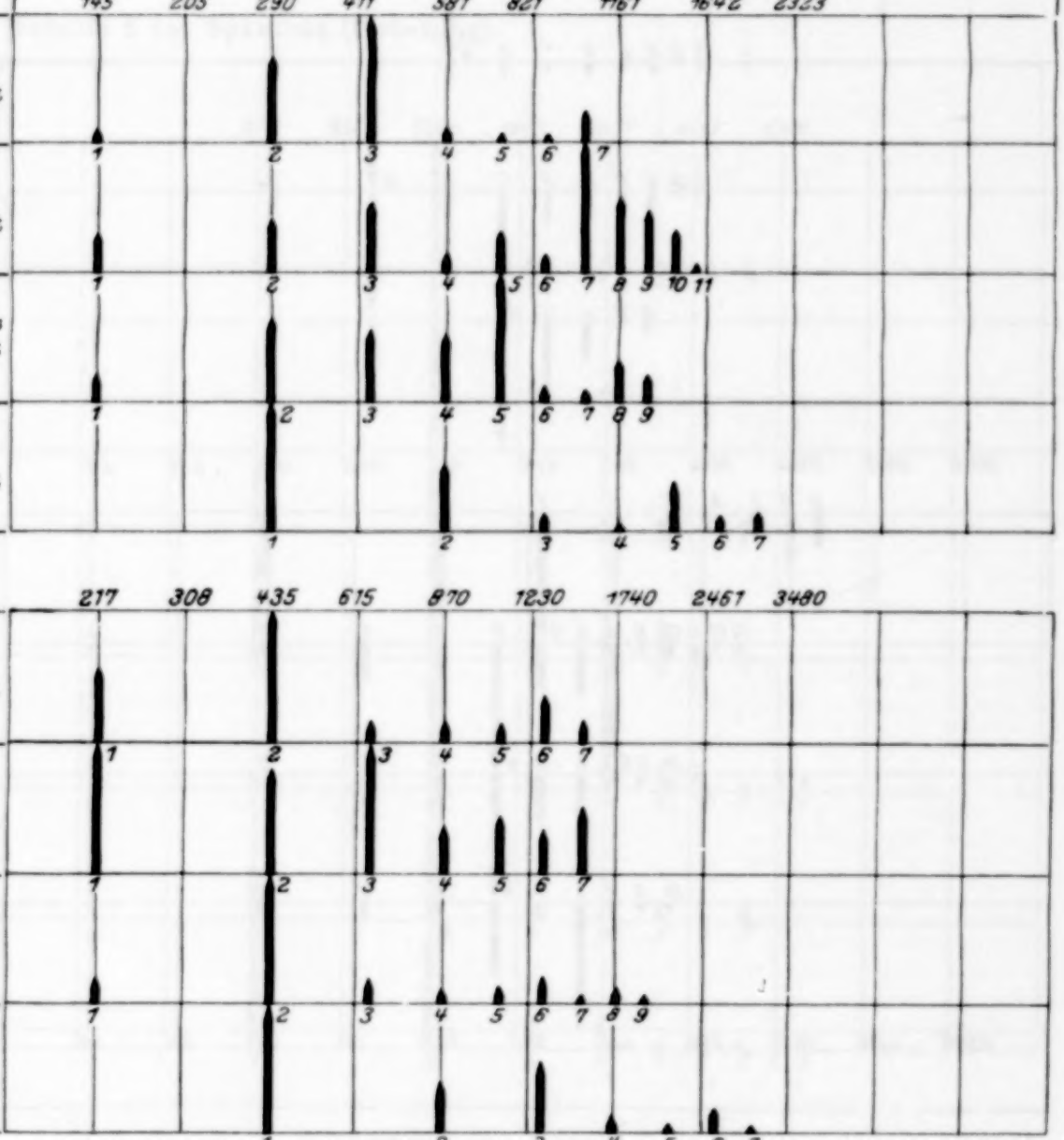


Tabelle 2 der Spektren (Fortsetzung).

Nr.	Nr. in phot. Tabelle	Register Nr.	Tonhöhe	Instrument	Klangcharakter
73	66	100	D = 145	Violoncello Montagnana	Schönes Instrument
74	—	144	D = 145	Violoncello T. P. Moskau	Modernes Instrument
75	—	141	D = 145	Fabrikviolloncello	Schlechtes Instrument
76	—	143	D' = 290	Bratsche And. Gvarneri	Schönes Instrument
77	65	99	A = 217	Violoncello Montagnana	Schönes Instrument
78	—	144	A = 217	Violoncello T. P. Moskau	Modernes Instrument
79	—	141	A = 217	Fabrikviolloncello	Schlechtes Instrument
80	—	143	A' = 435	Bratsche And. Gvarneri	Schönes Instrument



Allgemeinere Schlüsse über die Klangfarbe eines Cellos können vorläufig wegen Mangel an experimentellem Material, ebenso wie für die Klangfarbe einer Bratsche nicht gezogen werden. Die Spektren 68, 72, 76 und 80 stellen den Ton einer sehr guten Bratsche von Andreas Guarneri dar.

Wenn man unsere Analysen mit den Analysen, die von Edwards* und Hewlett** ausgeführt worden sind, vergleicht, wobei Edwards und Hewlett für diesen Zweck einen Satz von 39 Resonatoren, von denen jeder eine Rayleighsche Scheibe in seiner Mündung trug, benutzten, so kann man bemerken, daß die Resultate in einigen Fällen zusammenfallen, obwohl der „ideale Violinenton", den Hewlett festgestellt hat (s. Fig. 5),

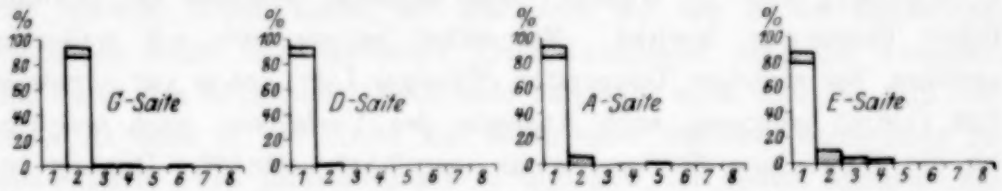


Fig. 5. Die Spektren des idealen Violinentones bei den verschiedenen Saiten nach Hewlett.

sich seinem Spektrum nach von den Spektren der besten von uns untersuchten Instrumente unterscheidet — der Unterschied besteht darin, daß Hewlett die dritten und die höheren Obertöne bei einer *G*-Saite schwächer als bei uns findet, ebenso wie die hohen Obertöne bei den anderen Saiten.

Wir sprechen unsere Anerkennung dem Geigenkünstler Jahn Kubelik und den Moskauer Streichinstrumentenmeistern Herrn E. Witatschek, T. Podgorny und W. Oberberg aus, die ein reges Interesse zu dieser Arbeit gezeigt und ihre Instrumente uns zur Analyse zur Verfügung gestellt haben.

Abschließend erlauben wir uns, unseren tiefen Dank dem Staatlichen Institut für Musikwissenschaft (G. J. M. N.), welches in der Person des Direktors dieses Instituts Prof. N. A. Garbusov und aller seiner Mitwirker fortwährend unseren Untersuchungen entgegenkam, auszusprechen. Wir sind auch tief Herrn Prof. W. D. Zernov verbunden, der uns einen Analysator nach Dr. Mader zur Verfügung stellte.

Moskau, Staatl. Elektrotechn. Prüfungs-Institut, Akustische Abteilung, 23. Sept. 1927.

* P. Edwards, Phys. Rev. **32**, 23, 1911.
** C. W. Hewlett, ebenda **35**, 359, 1912.

Über Ammoniak-Synthese und über Argon als Katalysator.

Von **E. Goldstein** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1927.)

Gezeigt wird, daß die Ammoniak-Synthese sich auch bei der Temperatur der flüssigen Luft vollzieht. — Eine sehr kleine Menge Argon genügt, um in verdünnter Luft die Bindung immer neuer Stickstoffmengen zu veranlassen.

Von F. Haber und G. van Oordt* ist die Synthese des Ammoniaks bei hoher Temperatur ausgeführt worden. Kürzlich haben E. Warburg und W. Rump** die nämliche Synthese bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Mir selbst ist sie, wie ich weiterhin ausführe, bei niedriger Temperatur (flüssiger Luft) schon vor geraumer Zeit (1906) gelungen, nach Analogie des Verfahrens, nach welchem ich die Darstellung flüssigen Ozons ausgeführt hatte***. Die hier beschriebenen Versuche, die ich wie so viele andere unveröffentlicht liegen ließ, sind befreundeten Physikern und Chemikern, auf deren Anregung ich sie, mit Rücksicht auf mein Alter, nun doch publiziere, seit längerer Zeit bekannt.

Die Versuche gingen von einer zufälligen Beobachtung aus. In eine an der Pumpe stark evakuierte Argonröhre war infolge einer Undichtigkeit während des Entladungsdurchganges etwas Luft eingedrungen. In der Röhre wurde sofort rotgelbes positives Licht in dicken Schichten sichtbar, als Kennzeichen des eingedrungenen Luftstickstoffs, und der Versuch wurde als verloren betrachtet mit Rücksicht auf die vorliegenden Angaben, nach denen sehr kleine Stickstoffmengen das Argonspektrum vollständig unterdrücken. Bevor ich aber noch den stromliefernden Induktor abstellen konnte, also binnen ganz wenigen Sekunden, verlor sich die Stickstoffarbe der Entladung wieder vollständig, und entsprechend war auch das Spektrum wieder das des reinen Argons.

Während des beschriebenen Versuchs tauchte der untere Teil der Röhre in flüssige Luft. Die Erscheinung konnte deshalb dahin gedeutet werden, daß Ar sich bei niedriger Temperatur mit N verbindet, und daß die Verbindung niedergeschlagen wird. In eine andere Röhre wurde gleiche Volumina Argon und Luft eingelassen, während der Kathodenteil (Al)

* F. Haber und G. van Oordt, ZS. f. anorg. Chem. **44**, 341, 1905.

** E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **40**, 557, 1926.

*** E. Goldstein, Chem. Ber. **36**, 3042, 1903.

wieder gekühlt wurde. Nach 10 Minuten Induktionsentladung war anstatt des anfänglichen Stickstofflichts nur noch Leuchtfarbe und Spektrum des Argons vorhanden. Jedoch kamen die Reaktionen des Stickstoffs nicht wieder zum Vorschein, als nach Entfernung der flüssigen Luft die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur stieg. Dies spricht, wenn auch nicht zwingend, gegen die obige Hypothese. Sie wurde aber bestimmt durch die Tatsache widerlegt, daß in einer elektrodenlosen Röhre, welche Argon und Luft im Verhaltnis 1 : 1 enthielt und in der die Entladung mittels äußerer Belegungen erregt wurde — auch bei lange unterhaltener Entladung, während die Röhre in flüssiger Luft gekühlt wurde —, keine Änderung des Spektrums eintrat, insbesondere keine Argonlinien sichtbar wurden. Dann bleibt, mit Rücksicht auf den in der elektrodenführenden Röhre sich bildenden Aluminiumspiegel, noch die Annahme, daß durch das Argon die Al-Kathode zerstäubt wird, und das fein verteilte Al dann in der Kälte mit N zu einer stabilen Verbindung zusammentritt. Viel mehr noch aber drängt sich eine andere Annahme auf. Es fiel auf, daß jedesmal, wenn der Stickstoff absorbiert worden war, und die Entladung durch reines Argon ging, die zunächst drahtförmige Al-Kathode zu einer Kugel geschmolzen war. So oft die Entladung abermals durch das reine Argon gesandt wurde, wurde die Kugel von neuem glühend. Die weitere Beobachtung ergab, daß jedesmal beim Zusammenschmelzen des Al-Drahtes die rapide Absorption des vorhandenen Stickstoffs erfolgte.

Eder und Valenta hatten bereits beobachtet, daß Al-Drähte in Argon zu kleinen Kugeln schmelzen. Erdmann* gibt in seinem Lehrbuch der Chemie an, daß die gewöhnlich beobachtete chemische Indifferenz des Aluminiums nur eine scheinbare sei und auf der Anwesenheit einer dünnen Oxydhaut beruhe, mit der sich das feste Al an der Luft sofort überzieht.

Danach wäre also anzunehmen, daß durch das Argon beim Schmelzen dem Aluminium eine reine Oberfläche gegeben wird, und daß infolgedessen die an sich große Affinität des Aluminiums zu Stickstoff dann in Tätigkeit tritt. Das leichte Schmelzen des Al in Ar aber beruht auf dem starken Kathodengefälle des Metalls in diesem Gase.

Ich unternahm nun eine Anzahl von Versuchen zur Prüfung, ob das Argon als Katalysator wirken könne, d. h. ob eine sehr kleine

---

* H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1900, S. 562.

Menge Ar genügt, um immer wieder die Bindung neuer Stickstoffmengen herbeizuführen. Dies ergab sich in der Tat in weitgehendem Maße.

Eine Entladungsröhre enthielt stark verdünntes Argon, welches das reine Spektrum dieses Gases gab. Das Gas wurde an der Al-Kathode gekühlt, die dann schmolz. Nun wurden aus einem Seitengefäß durch einen Hahn mit blinder Bohrung sukzessiv kleine Mengen Stickstoff eingelassen, jedesmal so viel, daß das Argonspektrum völlig gegen die Stickstoffbanden verschwand. Dann wurde gewartet, bis wieder die N-Banden verschwanden und das Gas die Leuchtfarbe des reinen Argons zeigte, was jedesmal nach einigen Sekunden schon von neuem der Fall war. Es war nun nicht möglich, die katalytische Fähigkeit des Argons bis zu Ende zu prüfen, weil jedesmal, wenn der Prozeß zwischen neunzig- und hundertmal mit Erfolg wiederholt worden war, der Hahn *H* durch das häufige Hin- und Herdrehen undicht wurde und dann Luft von außen eintreten ließ. An sich zeigte sich nach 90 Wiederholungen des Versuchs noch keine Schwächung der katalytischen Wirkung.

Fig. 1.

Nun wurde versucht, ob man aus atmosphärischer Luft mit Hilfe der Eigenschaft des Argons das Aluminium zum Schmelzen und dann den Stickstoff zur Absorption zu bringen, Argon isolieren kann. Die Beobachtung ergab, daß man in der Einzeloperation durch das Argon leicht eine ihm gleiche Gewichtsmenge Luft eliminieren kann. Die hundertfache Menge Luft, mit der es in der Atmosphäre gemengt ist, wird dagegen nicht glatt fixiert. Es muß der Stickstoffgehalt der Luft erst entsprechend herabgesetzt werden.

Verschiedene Wege bieten sich hierzu. Dabei wurde ich auf ein zur Reinigung von Gasen meines Wissens sonst noch nicht übliches Verfahren aufmerksam.

Zu Versuchen über das Heliumspektrum hatte ich eine Heliumportion zur Verfügung, die noch verhältnismäßig stark wasserstoffhaltig war. Zufällig erfuhr dieses Helium auch noch eine geringe Verunreinigung durch Stickstoff. Als nun induzierte Entladungen durch das Gemenge gingen, während es zugleich durch flüssige Luft gekühlt wurde, blieb in der Röhre schließlich Helium von relativ hoher Reinheit zurück, das nur die Wasserstofflinien noch schwach zeigte. Zur Erklärung nahm ich an, daß der größte Teil des Wassersstoffs durch Stickstoff gebunden und in Ammoniakform ausgeschieden würde. Nun wurde weiter direkt geprüft, ob in der Tat Wasserstoff durch Hinzufügen von Stickstoff in

der Entladung bei Kühlung eliminiert werden kann. Die Versuche bejahten die Frage sehr bestimmt und zeigten, daß die beiden Gase sich bei niedriger Temperatur in der Entladung zu Ammoniak verbinden. In zylindrische Röhren wie Fig. 2 wurde ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (1 : 3) im Gesamtdruck von 80 mm eingefüllt. Das Kathodenlicht bildet dann anfangs nur ein kleines Fleckchen an der Kathodenspitze, auch während die Röhre gekühlt wird. Langsam findet eine Druckverminderung statt, das Kathodenlicht bedeckt den ganzen Draht, und seine zweite Schicht („Crookesscher Raum"), deren Dicke ein Urteil über die Gasdichte gestattet, erreicht nach nicht ganz zwei Stunden die Gefäßwand. Die Dichte beträgt also nur noch einen kleinen Bruchteil eines Millimeters Quecksilberdruck. Entfernt man nun die flüssige Luft und setzt nach einigen Minuten die Entladung wieder in Gang, so bildet dieselbe einen nur etwa 3 mm dicken, die Elektroden verbindenden gelbgrünen Strang, dessen Spektrum auf mattem, kontinuierlichem Grunde aus einem einzigen Streifen besteht. Seine Mitte liegt bei λ 560, seine Breite reicht etwa von λ 555 bis λ 565. Es liegt das Schustersche Ammoniakspektrum vor, und der Röhreninhalt besteht in der Tat jetzt aus Ammoniak. Allmählich zersetzt sich bei Zimmertemperatur das Ammoniak wieder in der Entladung, und der stationäre Zustand entspricht sehr nahe (aber nicht ganz) dem Ausgangsprodukt des Versuchs. (Vgl. weiter unten.)

Fig. 2.

Die sehr lange Verbindungszeit der beiden Gase (etwa zwei Stunden) wird außerordentlich verkürzt, wenn man an Stelle des einfachen Induktionsstroms Flaschenentladungen verwendet. Unter sonst gleichen Umständen ist dann schon nach wenigen Minuten praktisch die Vereinigung der beiden Gase zu Ammoniak eine vollständige. Denn die zweite Schicht des Kathodenlichts ist dann jederseits 4 mm weit, der Druck ist also von 80 mm auf weniger als 1 mm verringert. Läßt man nun die Temperatur wieder ansteigen, so erhält man auch das gelbgrüne, strangförmige Licht des Ammoniaks mit dem Streifen um λ 560.

Ein sehr kleiner Bruchteil des Gasgemenges aber bleibt bei der Flaschenentladung wohl unverbunden, da die Weite der zweiten Schicht auch bei verlängertem Versuch sich nicht bis zur Gefäßwand ausdehnt. Anscheinend tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der einerseits durch die ionisierende und verbindungsfördernde Wirkung der Flaschenentladung (ultraviolettes Licht?), andererseits durch die zersetzende Temperatursteigerung beim Flaschenfunken bedingt ist.

Oben wurde bereits angedeutet, daß man die Ammoniakbildung im Funken zur Reinigung von Gasen, speziell zur Wegschaffung von Wasserstoff benutzen kann, der ja auch durch gekühlte Kohle (Dewar-Verfahren) nur sehr wenig absorbiert wird.

Naturgemäß erhebt sich das Bedenken, daß man bei nicht genau bekanntem und quantitativ höchstens zu schätzendem Wasserstoffgehalt nicht weiß, wie viel Stickstoff man dem zu reinigenden Gemenge zuzuführen hat, um glatt allen vorhandenen Wasserstoff als Ammoniak zu eliminieren, und man kann vermuten, daß man z. B. die Beseitigung des Wasserstoffs aus Helium mit einer Verunreinigung durch Stickstoff zu bezahlen hätte.

Praktisch ist dieses Bedenken aber unbegründet, wie Erscheinungen ergeben, die mir anfangs schwer erklärlich schienen. Wenn ich nämlich in Entladungsröhren Stickstoff und Wasserstoff nicht im Verhältnis von 1 : 3 mengte, sondern z. B. von 1 : 2 oder auch 1 : 1, so gelang es schließlich doch, in solchen Röhren einen sehr geringen Druck und zugleich Röntgenwirkungen zu erzielen. Nur wurde der Effekt langsamer erzielt als bei dem Mischungsverhältnis 1 : 3. Die anfängliche Vermutung, daß Verbindungen wie NH_2 (Hydrazin) oder N_2H_2 (Diimid) sich bildeten, wurde durch nähere Untersuchung widerlegt. Dieselbe ergab, daß der vorhandene Wasserstoff sich mit $^1/_3$ seines Volumens Stickstoff zu Ammoniak vereinigt, daß der überschüssige Stickstoff aber bei genügend starkem Strom langsam von den Elektroden absorbiert wird. Die Absorptiongeschwindigkeit wird hierbei durch Kühlung des Kathodenmaterials gesteigert.

Geht man von bloßer Stickstoffüllung aus, so erhält man schließlich ein Vakuum, das aber bei Entfernung der flüssigen Luft, im Unterschied von dem Versuch mit NH_3-Bildung, nicht erheblich geändert wird — der Stickstoff bleibt dauernd gebunden. Es handelt sich dabei vermutlich um eine langsame Aktivierung des Stickstoffs ähnlich derjenigen, die J. W. Strutt an nachleuchtendem, durch Flaschenentladung erregtem Stickstoff eingehend untersucht hat.

Benutzt man für die Versuche zur Ammoniakbildung Bombenstickstoff, der aus atmosphärischer Luft bereitet ist, so treten in den Versuchsröhren, wenn das erzeugte Ammoniak mittels der Kühlung fixiert ist, jedesmal Linien des Argonspektrums auf, und zwar besonders zahlreiche Linien des „blauen“ Ar-Spektrums, wenn man zugleich Flaschenfunken anwendet.

Bekanntlich hat schon Lilienfeld* unter Verwendung von Flaschenentladungen den Argongehalt in verdünnter atmosphärischer Luft nachgewiesen. Ihre Zusammensetzung blieb in seinen Versuchen ungeändert. Lilienfeld führt die erzielte Wirkung auf den Schwingungscharakter der angewandten Entladungen zurück. Aus eigenen Versuchen schließe ich, daß die große Momentan-Intensität, nicht die alternierende Richtung der Entladungen, den beobachteten Effekt verursacht. Denn die Argon-Maxima der Luft treten auch auf, wenn die Länge des Flaschenfunkens keine Schwingungen mehr zustande kommen läßt.

Berlin-Babelsberg, Phys. Lab. d. Univ.-Sternwarte, 24. Dez. 1927.

* E. Lilienfeld, Ann. d. Phys. (4) **16**, 931, 1905.

Zur Definition des Zeitbegriffes.

Von **Gerold v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 22. Dezember 1927.)

Die Raumzeitwelt der Relativitätstheorie ist nichts anderes als ein künstliches Schaubild. Die beiden unter sich verschiedenen Zeitbegriffe der R.-Th. sind lediglich Folgen von physikalisch unbegründeten Transformationen der Koordinaten des Schaubilds bzw. von mißbräuchlichen Anwendungen der Invariantentheorie.

§ 1. Mitunter wird vergessen, daß die neuzeitlichen Spekulationen über den Zeitbegriff ausschließlich aus der Elektrodynamik der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts herausgewachsen sind. Die Zeit bedarf zu ihrer Veranschaulichung wie zur objektiven Darstellung eines Vorganges im Raume. Dazu boten sich zunächst ebene Kreisbewegungen an, die man a priori als „gleichförmig" ansah: vor allem die scheinbare Umdrehung des Fixsternhimmels. Sodann periodische Bewegungen, deren Ablauf innerhalb der einzelnen Periode nicht gleichförmig zu sein brauchte, z. B. der scheinbare Umlauf der Sonne um die Erde. Der Umstand, daß die Dauer einer Erdumdrehung und die eines Umlaufes um die Sonne in festem Zahlenverhältnis stehen, obwohl beide Bewegungen offensichtlich voneinander unabhängig * sind, konnte als plausibler Beweis für die Gleichförmigkeit der Erdumdrehung **, also für ihre Eignung als Zeitmaß *** gelten. Unter den nicht gleichförmigen periodischen Bewegungen spielt das Pendel die Hauptrolle, ohne daß dabei jemand auf den Gedanken gekommen wäre, der Zeit an sich solche periodische Schwankungen zuzuschreiben. Die gleichförmige Kreisbewegung haben wir in der praktischen Ausführung der Uhren annähernd verwirklicht.

Indem Kepler sein zweites Gesetz, den Flächensatz, aussprach, gelangte er stillschweigend zu einer neuen Veranschaulichung des Zeitbegriffes. Wir würden heute sagen: Die Zeit ist proportional den

---

* Die sich von Zeit zu Zeit wiederholenden Versuche, die Planetenrotationen in funktionellen Zusammenhang mit den Umlaufszeiten zu bringen, können nicht ernst genommen werden.

** Ob sie es tatsächlich in aller Strenge ist, bezweifeln wir heute allerdings aus mechanischen Gründen.

*** Die Entdeckung der Präzession konnte, weil sie gleichförmig ist, zur Revision des Zeitbegriffs keinen Anlaß bieten. Daß das tropische Jahr später als nicht genau konstant befunden wurde, tut nichts zur Sache. Dagegen hätte die Nutation einen naiven Astronomen zu der Annahme verleiten können, der Zeitablauf sei nicht „gleichförmig", sondern von den Mondkoordinaten abhängig.

Sektoren einer („ungestörten") Zentralbewegung. Würde jemand die Winkelbewegung der Sonne in der Ekliptik als „richtiges" Zeitmaß angesehen haben, so hätte er von da ab die Zeit für eine Funktion des jeweiligen Sonnenabstandes halten müssen.

Der Hinweis ist nicht ganz überflüssig, daß die Sonnenzeit (die Zeit der Sonnenuhren) bis in verhältnismäßig neuere Zeiten als „wahre Zeit" galt, ja in der Astronomie diesen Namen konventionell noch weiter führt. Von einem primitiveren Standpunkt aus konnte der Zeitbegriff ebensogut an die Winkelbewegung der Sonne relativ zu den Fixsternen geknüpft werden als an die Erdrotation, d. h. die Fixsternkulminationen.

Nur ein äußerst primitiver Standpunkt wird die Begriffe „Zeit" und „Uhr" identifizieren wollen. Offenbar sind die angeführten Vorgänge im Raume, Erdumdrehung, Erdumlauf, Pendelbewegnng, Uhrzeigerdrehung nur „Abbildungen" der Zeit im Raume, und die Astronomie wird gar nicht umhin können, nach wie vor Zeit und Raum als durchaus verschiedene, voneinander unabhängige * heterogene Kategorien anzusehen.

§ 2. Mathematisch formuliert ist zu sagen: Jede einer Konstante bzw. der Null gleichgesetzte Funktion, die zugleich Längenvariable und Zeitvariable enthält, definiert eine „Bewegung", keineswegs etwa den Ausdruck einer gegenseitigen Abhängigkeit des Raum- und des Zeitbegriffes oder einer eigenartigen „Struktur" des Weltalls als einer ineinander geschichteten Raumzeitwelt. Umgekehrt kann eine Bewegung mathematisch eben nur dadurch versinnlicht werden, daß eine Funktion der genannten Art der Null gleichgesetzt wird, wobei der Bau der Funktion die Art der Bewegung bestimmt. Dabei bedarf es natürlich einer konventionellen ** Festsetzung der Einheiten von Raum und Zeit, die man somit gegenseitig einer Ähnlichkeitstransformation unterwerfen kann, aber nicht etwa Transformationen mit Koeffizienten, die die Raumkoordinaten *** enthalten.

Eine Bewegung ist also ganz allgemein durch

$$f(t, x_1, x_2, x_3, \ldots) = 0 \qquad (1)$$

gegeben, wo t die Zeit, die x_i beliebige Raumkoordinaten sind.

Wenn die Formel (1) den Beobachtungen bis auf die unvermeidlichen „zufälligen" Beobachtungsfehler genügt, nimmt man an, daß sie einem „Naturgesetz" entspricht. Man pflegt diesem um so mehr zu

* Auf die entgegengesetzte Behauptung der R.-Th. einzugehen, ist der Zweck dieses Aufsatzes.

** Wie u. a. schon Laplace dargelegt hat. Vgl. Méc. céleste I, S. 17.

*** Was jedoch die A. R.-Th. sich erlaubt.

vertrauen, je einfacher* die Formel aussieht. Statt der Raumkoordinaten selbst können auch ihre ersten und zweiten Ableitungen** nach der Zeit in (1) vorkommen. Neben (1) kann es noch eine oder mehrere Gleichungen von der Art

$$F(x_1, x_2, x_3, \ldots) = 0 \qquad (1\,a)$$

geben, die die Bewegung (1) auf bestimmte Gebiete des Raumes einschränken***. Gibt es nun außer (1) noch eine analoge Beziehung

$$\varphi(t, x_1, x_2, x_3, \ldots) = 0, \qquad (2)$$

so handelt es sich entweder um zwei ganz verschiedene Vorgänge, z. B. stellt (1) die Bewegungen eines oder mehrerer Planeten um den Schwerpunkt des Sonnensystems, (2) die Lichtbewegung dar, die nach Ansicht des Nicht-Relativisten („Galileianers", um eine positive Bezeichnung zu wählen) gegenseitig nicht in kausaler Beziehung stehen. Dann müssen eben (1) und (2) streng auseinandergehalten werden. Oder die Bewegungen (1) und (2) sind zwangsläufig miteinander verkoppelt, wie z. B. beim Rollen eines Körpers auf einer bewegten Fläche bestimmter Gestalt. Dann sind auch die (2) „Bedingungen" wie die (1 a) indessen sogenannte „rheonome Bedingungen". Die Tatsache der zwangsläufigen Verkopplung muß aber, wie bei genanntem Beispiel, von vornherein durch die Problemstellung gegeben sein oder physikalisch nachgewiesen werden. Nun kann zwar der Relativist ebensowenig wie der Galileianer den physikalischen Nachweis liefern, daß die Lichtbewegung zwangsläufig mit der Planetenbewegung verbunden sei. Trotzdem verkoppelt er unbedenklich die beiden Naturgesetze durch gewisse mathematische Operationen, d. h. er behandelt (in der A. R.-Th.) die (2) stillschweigend als rheonome Bedingungen der (1). Das läuft auf den Glauben hinaus, daß die (1) für sich allein falsch oder nur Näherungen seien und erst mit Hinzunahme der (2) zur „absoluten" Genauigkeit**** würden. Ein Galileianer, der diese Ansicht teilt, wird annehmen, daß die auf Grund

---

* Der Begriff „Einfachheit" ist ein relativer, wie die A. R.-Th. zeigt, die ihre Gravitationsgleichungen für besonders einfach hält.

** Auf die Frage einzugehen, weshalb keine höhere Ableitungen, würde zu weit führen.

*** Wenn nur die x_i enthalten sind, bekanntlich „holonome", wenn auch deren Ableitungen nach der Zeit, „nichtholonome" Bedingungen genannt.

**** Gewöhnlich so formuliert, daß Newton von Einstein verbessert worden sei, ähnlich wie die Theorie der exzentrischen Kreise durch Kepler. Die nicht erwiesene Behauptung, die A. R.-Th. liefere genau die beobachtete Periheldrehung des Merkur, wird ungeachtet aller Einwände in allen relativistischen Schriften andauernd wiederholt.

des Newtonschen Gesetzes ausgearbeitete Theorie der Planetenbewegungen durch Berücksichtigung von Störungen zu verbessern sei, die ihren Anlaß zwar nicht in der Lichtbewegung, aber in der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen haben. Er wird versuchen, die Wirkungsweise dieser Störungen* physikalisch zu begründen. Der Relativist sieht davon ab und hilft sich mit rein mathematischen Entwicklungen, die ihn zu einer völligen Änderung des Zeitbegriffes veranlassen.

§ 3. Den Ausgangspunkt für diese modernen Zeitspekulationen bildet bekanntlich die nach H. A. Lorentz benannte Transformation, die Lorentz selbst nur zum Studium des Feldes bewegter elektrischer Ladungen aufgestellt hatte, während A. Einstein sie aus dem Bereich der Elektrodynamik herausnahm** und damit den bisherigen Zeitbegriff erschütterte. Bei ihm dient sie ausschließlich dem Zweck, um der Lichtgeschwindigkeit relativ zu zwei gegenseitig gleichförmig bewegten Achsenkreuzen denselben Wert geben zu können. Für die gleichförmige Bewegung eines Punktes parallel zur X-Achse eines ruhenden Achsenkreuzes besteht der Ausdruck***

$$dx/dt = K; \tag{3}$$

für dieselbe Bewegung relativ zu einem gleichförmig mit der Geschwindigkeit v parallel zur mit der OX-Achse (zugleich OX'-Achse) bewegten gestrichenen Achsenkreuzes gilt natürlich

$$dx'/dt = K', \tag{3a}$$

wobei für den Galileianer in allen Fällen $K' = K - v$ ist****.

Für den Relativisten ist natürlich, weil die tägliche Erfahrung allzu deutlich spricht, ebenfalls K' von K verschieden. Nur in einem einzigen Falle nicht, der der experimentellen Prüfung sehr schwer zugäng-

* Hierher gehören die früheren, jetzt als überholt betrachteten, elektrodynamischen Theorien der Gravitation. — Daß die Annahme der endlichen Geschwindigkeit der Gravitationswellen eine merkliche Apsidenbewegung nicht hervorrufen kann, hat E. Anding, Astr. Nachr. **220**, 353 ff., 1923, nachgewiesen. Ich habe die Rechnung auf ganz anderem Wege nachgeprüft und bestätigt gefunden.

** Lorentz hat die Einsteinsche Interpretation alsbald angenommen. Vgl. H. A. Lorentz, Theory of electrons 1909, S. 230: „It would be unjust not to add that, besides the fascinating boldness of its starting point, Einstein's theory has another marked advantage over mine".

*** Ich bitte um Nachsicht, wenn ich der Deutlichkeit späterer Ausführungen zuliebe hier auf ganz triviale Dinge eingehe.

**** Daraus ergibt sich, daß man das erste System, statt in Ruhe, ebenfalls in gleichförmiger Bewegung annehmen darf. v ist eben dann die Relativbewegung beider Achsenkreuze.

lich* ist, nämlich dem der Lichtbewegung. Dabei soll sowohl K' als K gleich c sein. Ein Galileianer, der sich vom Relativisten bekehren läßt, spricht: Credo quia absurdum. Der Nichtbekehrte kann an Stelle von (3) und (3a) die gemeinsame Beziehung $d^2x/dt^2 = 0$ herstellen, die für die erwähnten beiden Achsenkreuze gemeinsam gilt oder die — moderner ausgedrückt — relativ zur „Galilei-Newton-Gruppe invariant" ist**. Im Grunde genommen läuft diese Invarianz darauf hinaus, daß eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zwei willkürliche Integrationskonstanten besitzt. Von vornherein das Postulat einer Invarianz eines Ausdruckes aufzustellen, wird dem Galileianer schwerlich einfallen. Denn die Forderung der Invarianz einer Beziehung nach Art (1) relativ zu einer linearen Transformation

$$\left.\begin{aligned} t' &= a_{00}t + a_{10}x_1 + a_{20}x_2, \ldots \\ x_1' &= a_{01}t + a_{11}x_1 + a_{21}x_2, \ldots \\ x_2' &= a_{02}t + a_{12}x_1 + a_{22}x_2, \ldots \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Gesamtheit der Formeln (4) eine rheonome Bedingung für (1) wäre, und dies müßte, ehe es behauptet wird, physikalisch begründet werden. Damit würde dann in der Tat das Naturgesetz (1) mit Recht modifiziert, ähnlich wie die Formeln der Bewegung eines einzelnen Planeten durch die der Bewegung der übrigen Planeten Änderungen (Störungen) erleiden. Ist die physikalische Begründung nicht zu erbringen, so ändert das Postulat der Invarianz von (1) relativ zu (4) den Zeitbegriff. In der Physik erscheint der Gebrauch der Invariantentheorie von vornherein nicht unbedenklich, und auf der anderen Seite könnte man sagen, durch die Lorentztransformation sei die Mathematik elektrodynamisch beeinflußt worden. Nebenbei bemerkt, hätte Olaf Roemer die periodischen Änderungen des Eintritts der Finsternisse der Jupitermonde statt der endlichen Fortpflanzung des Lichtes einer periodischen Änderung des Zeitbegriffes zuschreiben können oder eine Modifikation des Gravitationsgesetzes durch die Raumstruktur vermuten können. Systematische Beobachtungsfehler fordern zur Verbesserung der Naturgesetze heraus. Die A. R.-Th. ist den umgekehrten Weg gegangen und erblickt in einem „systematischen Beobachtungsfehler" (Merkur-

* Auf eine erneute Diskussion der hinlänglich bekannten Interferenzversuche glaube ich hier nicht weiter eingehen zu sollen.

** Vgl. z. B. F. Klein, Vorlesungen über die Entw. d. Math. im 19. Jahrh., 1927, S. 53. Die Galilei-Newton-Gruppe sieht dort etwas stattlicher aus, als sie hier aussehen würde, weil weitere Raumkoordinaten sowie die Möglichkeit, die Zeit umzukehren und ihren Nullpunkt zu verschieben, hinzugefügt sind.

perihel) trotz mindestens mangelhafter Übereinstimmung einen nachträglichen Beweis für ihre Änderung des Zeitbegriffes.

§ 4. Die Invarianzfrage überblickt sich am klarsten, wenn außer der „Zeitkoordinate" nur eine einzige Raumkoordinate behandelt wird. Bei linearen Transformationen kommt es auf dasselbe hinaus, wenn statt der Variablen selbst ihre Differentiale* gesetzt werden; nur wird man, was ein Vorteil ist, von der Wahl eines bestimmten Koordinatenanfangs bzw. Zeitnullpunktes unabhängig. Es ist von vornherein klar, daß eine lineare Transformation mit bestimmten Koeffizienten, sobald darin die Zeitkoordinate vorkommt, eine Bewegung darstellt. Man habe also statt (4)

$$\left.\begin{aligned} dx' &= \alpha . dx + \beta . dt, \\ dt' &= \gamma . dx + \delta . dt. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Bezeichnet man die Geschwindigkeiten dx/dt und dx'/dt mit ξ und ξ', so folgt durch einfache Division

$$\xi' = \frac{\alpha\xi + \beta}{\gamma\xi + \delta}. \tag{6}$$

Bezieht man die Transformation auf zwei mit der gleichförmigen Geschwindigkeit v gegeneinander bewegte Achsenkreuze, so muß für $\xi = 0$, $\xi' = v$ und für $\xi' = 0$, $\xi = -v$ sein, d. h. es muß, wie (6) zeigt, $v = \frac{\beta}{\delta} = \frac{\beta}{\alpha}$ und $\alpha = \delta$ sein, so daß mit $\varepsilon = \frac{\gamma}{\alpha}$ zu

$$\xi' = \frac{\xi + v}{\varepsilon\xi + 1} \tag{7}$$

wird. ε ist ein verfügbarer Parameter. Bisher sagt also die Transformation nichts weiter aus, als daß das gestrichene und das ungestrichene Achsenkreuz gegenseitig gleichförmig bewegt sind. Sobald über den Parameter ε, der die Dimension $(L^{-1}T)$ haben muß, verfügt wird, wird der Zeitbegriff angetastet oder, wenn man so will, ein „Naturgesetz" geschaffen, das ihn neuartig definiert. Dieses neue Naturgesetz ist aber von dem Relativisten nicht bis in die letzten Konsequenzen verfolgt worden, da er den Übergang von den im Raume ruhenden Achsenkreuzen zu den der Verbindungslinie Erde–Planet parallel bleibenden gescheut hat. Auf die Folgerungen habe ich unlängst hingewiesen**.

Das neue Naturgesetz des Relativisten besteht darin, daß die Lichtgeschwindigkeit, bezogen auf verschieden bewegte Achsenkreuze, nichts

* Daß das Arbeiten mit Differentialen statt mit Differentialquotienten einen Rückschritt der höheren Analysis bedeutet, wurde bis vor kurzem ziemlich allgemein angenommen.

** ZS. f. Phys. **43**, 499 ff., 1927.

relatives ist, wie der Galileianer annimmt, sondern etwas absolutes wird. Mit anderen Worten, der Relativist verlangt, daß die Formel (7) für den bestimmten Wert $\xi = c$ die Variable ξ in sich selbst überführt. Relativistisch, d. h. infolge des Absolutpostulates für das Licht, muß also $c = \frac{c + v}{1 + \varepsilon c}$ werden, woraus

$$\varepsilon = \frac{v}{c^2} \tag{8}$$

folgt.

Die Forderung, daß die Determinante der Transformation (5) $D = \alpha\delta - \beta\gamma = 1$ ist, d. h. daß diese Transformation orthogonal sein soll, hat mit dem hier gestellten Problem (Absolutpostulat des Lichtes) gar nichts zu tun. Sie bedeutet indes offenbar, daß $\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ ist. Und erst durch Aufstellung dieses neuen Postulates geht (5) in die Lorentztransformation der Sp. R.-Th.* über, wodurch deren Zeitbegriff festgelegt ist.

Die so berühmt gewordene Funktion $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ ist also nicht aus dem Lichtpostulat hervorgegangen, sondern offenbar aus den theoretischen Untersuchungen über bewegte Elektronen, als man noch nicht daran dachte, den Zeitbegriff anzutasten und z. B. in einer „Ortszeit" nichts anderes erblickte als eine Hilfsfunktion. Dahin** gehört die Formel $\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\varrho$ für das Feld des bewegten Elektrons, während für das ruhende $\Delta \varphi = -\varrho$ gilt.

Darin läge die Lorentzkontraktion allein, ohne die Einsteindilatation der Zeit, wogegen der Galileianer nichts einzuwenden hat. Auch wenn er die neueren Versuche Courvoisiers noch nicht für unbedingt entscheidend hält, weil sie sehr subtiler Natur sind. Vielleicht bestätigt sich die Annahme (vgl. Ann. d. Phys. **83**, 249 ff., 1927), daß die Ladung des Elektrons durch seine Bewegung sozusagen polarisiert wird, so daß seine Coulombsche Kraft senkrecht zur Bewegungsrichtung durch $e\sqrt{1 - v^2/c^2}$ gegeben, also proportional zum Durchmesser des Elektrons in der Bewegungsrichtung wäre. Diese Annahme ist nicht ungeheuerlich, wenn man sich das Elektron als einen Komplex von außerordentlich vielen sehr kleinen Ätherteilchen vorstellt, die im Zustand

---

* Vgl. unten Formel (9).

** Vgl. z. B. Enc. Math. Wiss. V, **2**, 173, 174; φ Potential, ϱ elektrische Raumdichte, Δ Laplacescher Operator.

der Ruhe des Elektrons als Ganzen in „allen möglichen“ gegenseitig geneigten Ebenen sehr schnell rotieren und, wenn man weiter annimmt, daß durch die Translation des Elektrons jene Bahnebenen in der Nähe einer zur Translationsrichtung senkrechten Ebene gehäuft werden.

§ 5. Die relativistische Lorentztransformation

$$\frac{1}{\alpha} dx' = dx + v dt, \qquad \frac{1}{\alpha} dt' = dt + \frac{v}{c^2} dx \tag{9}$$

mit, wie bereits bemerkt, strenggenommen völlig willkürlichem α, wird noch symmetrischer, wenn die relative Geschwindigkeit v in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit ausgedrückt wird, $u = v/c$. Damit wird (7)

$$\xi' = \frac{\xi + u}{1 + \xi u}. \tag{10}$$

Dies ist nichts anderes als das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten, das der Galileianer nicht anerkennen kann, weil er in (7) nur $\varepsilon = 0$ zuläßt und das Absolutpostulat der Lichtbewegung als Folge eines „unreinen Experiments“ ansieht. Übrigens ist das relativistische ε mit den Einheiten Kilometer und Sekunden im Sonnensystem von der Ordnung $3 \cdot 10^{-10}$. Daran liegt es, daß (9) im Sonnensystem nicht nachweisbar* ist.

Im Gegensatz zum Relativisten ist der Galileianer der Ansicht, daß der Begriff der Gleichzeitigkeit etwas absolutes ist. Die Verfinsterung eines Jupitermondes an sich ist nämlich ein für die gesamte Welt tatsächlich gleichzeitiger Vorgang. Daß er auf verschiedenen Planeten zu verschiedenen Zeiten beobachtet wird, beeinflußt die Eindeutigkeit des durch die Verfinsterung festgelegten Zeitmomentes in keiner Weise. Sobald man die Lichtgeschwindigkeit und die relative Bewegung zweier Planeten kennt, kann der Beobachter auf dem einen wie der auf dem anderen Planeten den wahren Augenblick der Verfinsterung vollkommen eindeutig berechnen. Anderenfalls nämlich wäre die Berechnung des „systematischen Beobachtungsfehlers“, den wir Planetenaberration nennen, gar nicht möglich. Der bekannte Mann** im Eisenbahnzug, der an der „Gleichzeitigkeit“ zweifelt, hat es noch leichter. Die für ihn in Betracht kommende „Planetenaberration“ läßt sich mit Volksschulbildung ermitteln. Daß z. B. die genau zentrale Verfinsterung des Jupitermondes I,

* Die Frage, ob es überhaupt eine naturwissenschaftliche Berechtigung hat, „Naturgesetze“ aufzustellen, deren Effekte unterhalb der Grenzen der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler liegen, soll nicht näher erörtert werden.

** Vgl. A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Rel.-Theorie, 1917, S. 17.

der etwa $4{,}2 \cdot 10^5$ km vom Jupitermittelpunkt absteht, erst etwa 1,4 sec später eintritt, als die Mittelpunkte von Sonne, Jupiter und Satellit tatsächlich in einer Geraden liegen, ändert daran gar nichts. Ähnlich unterscheidet sich zwar der Augenblick der Beobachtung der Zentralität einer Mondfinsternis für Erd- und Mondmittelpunkt um die Lichtzeit gleich 1,282 sec, für Erd- und Mondoberfläche um 1,255 sec, auch ist er nicht identisch mit dem Augenblick der tatsächlichen Zentralität; aber der letztere läßt sich anstandslos berechnen* und so die Gleichzeitigkeit mit aller Strenge definieren.

Dazu kommt überdies, daß der Zeitnullpunkt der Astronomen eines anderen Himmelskörpers für uns völlig gleichgültig sein kann, da ja auch wir diesen Nullpunkt ganz beliebig ansetzen können. Die Behauptung des Relativisten, die Gleichzeitigkeit sei nicht feststellbar, hat ja offenbar nur den Zweck einer Suggestion, um die Relativität des Zeitablaufes, d. h. des Zeitbegriffes, glaubhafter erscheinen zu lassen, wobei dem Unaufmerksamen zumeist eine Quaternio terminorum zwischen Zeitablauf und Zeitnullpunkt unterläuft.

§ 6. Für die vom Standpunkt des Absolutpostulates der Lichtbewegung (also der Sp. R.-Th.) überflüssige Hinzunahme des Orthogonalitätspostulates hat vielleicht auch die Analogie mit der Notwendigkeit dieses Postulates für die Transformationen kartesischer Koordinaten im R_2 und R_3 mitgewirkt bzw., was auf ziemlich dasselbe hinauslauft, die durch die Technik so geläufig gewordene Versinnlichung der Zeit als einer auf einer Längenkoordinate senkrecht stehenden „Zeitkoordinate". Zur Erleichterung der Anschauung werde zunächst die z-Koordinate unterdrückt** und die Zeitachse werde als l-Achse

$$l = i \,.\, K \,.\, t, \quad \tau = K \,.\, t, \quad i = \sqrt{-1} \tag{11}$$

senkrecht zur xy-Ebene angeordnet. Denkt man sich die y-Achse senkrecht zur Papierebene, so läßt sich ein Schaubild mit der l-Achse als Abszissenachse und der x-Achse als Ordinatenachse zeichnen. Die Bemessung der Längeneinheiten für Zeit und Längen im Schaubild liegt in der Willkür des Zeichners und Ähnlichkeitstransformationen zwischen der x-Achse und der l-Achse sind offenbar unbeschränkt zulässig, im Schaubild sowohl wie in der Rechnung. Zwischen den Raumkoordinaten

---

* Auch dann, wenn bestimmte Hypothesen darüber aufgestellt werden, ob und wieweit eine bewegte Lichtquelle ihre Translation der Lichtbewegung mitteilen kann oder nicht.

** So auch H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 1923, S. 142.

unter sich natürlich nicht, weil diese sonst entweder zu affinen Koordinaten würden oder der Raum selbst als nichteuklidisch „postuliert" würde.

Im Schaubild entspricht einem in der Wirklichkeit gleichförmig bewegten Punkte eine Gerade, die bei geeigneter Wahl des Koordinatenursprungs O durch diesen geht und mit der l-Achse den Winkel η bildet. Dessen Tangens stellt die Geschwindigkeit des Körpers dar; ihre Größe hängt jedoch von den Einheiten (Moduln) des Schaubildes, also von der Willkür des Zeichners ab. Der Relativist schreibt diesem — gedanklich durch die y- und z-Koordinate vervollständigten — Schaubild eine gewisse Realität zu. Sonst würde er es nicht kurzerhand „Raumzeitwelt" und die Kurve (im Spezialfall konstanter Geschwindigkeit eine Gerade) des bewegten Punktes „Weltlinie" nennen, die in Wahrheit nichts anderes als eine „Schaubildlinie" ist*. Auch das Lichtquant hat natürlich seine „Weltlinie" im Schaubild der l und x. [Im vierdimensionalen Schaubild der $(l\,x\,y\,z)$ ist es offenbar keine Linie, sondern ein R_3-Raum. entsprechend der Kugelwelle.] Der zugehörige Winkel η ist aber viel größer als derjenige der Tangenten der „Weltlinien" der praktisch jemals vorkommenden materiellen Körper. Wählt man z. B. die Moduln des Schaubildes so, daß für das Licht $\eta = 45^0$ ist, so wird η für eine Geschwindigkeit von 30 km/sec nur etwa 20 Bogensekunden, d. h. gleich der Aberrationskonstante. Wählt man aber für 30 km/sec η gleich 1^0, so wird für das Licht $\eta = 89^0\,40'\,52''$. Hieraus geht mit aller Anschaulichkeit hervor, daß ein und dieselbe Achsendrehung im Schaubild der $(l\,x)$ je nach der Wahl der Längeneinheiten der Zeichnung für die Wirklichkeit der Natur ganz verschiedene Bedeutung haben muß. Beliebige orthogonale Transformationen, die bezüglich der $x\,y\,z$-Achsen ohne weiteres statthaft sind, sind im Schaubild der $(l\,x)$ und damit im System der $(l\,x\,y)$ und $(l\,x\,y\,z)$ durchaus nicht ohne weiteres statthaft und noch weniger kann behauptet werden, daß sie Quellen neuer Naturerkenntnis wären.

§ 7. Um die Frage zu entscheiden, ob das „Mittransformieren" der Zeitkoordinate zulässig ist oder nicht, genügt die Untersuchung, was

* Ebensowenig sind die „Zuglinien" der graphischen Eisenbahnfahrpläne „Weltlinien". — Der Relativist glaubt mitunter auch, sein R_4 (seine Raumzeitwelt) werde auf den gewöhnlichen Raum (den R_3) projiziert oder von ihm geschnitten oder auf ihn abgebildet. Tatsächlich wird aber umgekehrt der wirkliche R_3 nebst der Zeit in einem R_4 abgebildet, der aber strenggenommen kein eigentlicher R_4 ist, weil eben die Zeitkoordinate niemals völlig gleichwertig mit einer beliebigen Raumkoordinate sein kann.

eine orthogonale Transformation der Koordinaten l und x allein physikalisch bedeutet. Sie schreibt sich bei einer Drehung um den Winkel φ analog zu (5)

$$dx' = \cos\varphi \,.\, dx - \sin\varphi \,.\, dl, \quad dl' = \sin\varphi \,.\, dx + \cos\varphi \,.\, dl. \tag{12}$$

Offenbar bedeutet diese in der Schaubildwelt vorgenommene Drehung in der wirklichen Welt nichts anderes, als daß ein Achsenkreuz xyz im R_3 zu einem homothetischen $x'y'z'$ mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt wird. Der (beliebige) Winkel φ entspricht der gegebenen Relativgeschwindigkeit v der beiden Achsenkreuze, ohne ihr natürlich proportional zu sein. Da l rein imaginär ist, sind die rechten Seiten von (12) komplex. Um sie reell zu machen, hilft die Substitution $\varphi = i\,w$. Mit (11), worin K zunächst eine beliebige Konstante ist, folgt aus (12) mit den bekannten Formeln ($\sin i\,w = i\,\mathfrak{Sin}\,w$, $\cos i\,w = \mathfrak{Cof}\,w$):

$$dx' = \mathfrak{Cof}\,w \,.\, dx + \mathfrak{Sin}\,w \,.\, d\tau, \quad d\tau' = \mathfrak{Sin}\,w \,.\, dx + \mathfrak{Cof}\,w \,.\, d\tau. \tag{13}$$

Mit $\mathfrak{Tg}\,w = \dfrac{v}{K}$ und durch den Übergang von den Differentialen zu den Variablen selbst folgt

$$x'\sqrt{1 - \frac{v^2}{K^2}} = x + v\,t, \quad t'\sqrt{1 - \frac{v^2}{K^2}} = t + \frac{v}{K^2}\,x. \tag{14}$$

Dieses ist somit die Bedeutung der Drehung um den im Schaubild beliebigen Winkel

$$\varphi = i\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{v}{K},$$

worin c die gegebene Relativgeschwindigkeit der beiden Achsenkreuze, K eine beliebige Konstante ist. Da für $K = c$ die Transformation (14) zur Lorentztransformation wird, kann der Relativist hierin eine Bestätigung seines Absolutpostulats des Lichtes erblicken. Der Galileianer verneint dieses, weil ja erst ganz zuletzt c willkürlich an die Stelle des durchaus willkürlichen K trat. Er verwirft daher die Drehungen des Schaubildes der $(l\,x)$, d. h. die orthogonalen Transformationen zwischen der Zeitkoordinate einerseits und einer oder allen Raumkoordinaten andererseits, also die allgemeinen Achsendrehungen bzw. orthogonalen Transformationen im relativistischen R_4, der eben aus heterogenen Achsen besteht. Aus demselben Grunde steht er der Einführung eines verallgemeinerten Laplaceschen Operators

$$\Box = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial l^2}$$

in die Physik (natürlich nicht in die Geometrie des R_4 an sich) ablehnend gegenüber.

§ 8. Führt man die Transformation (13) zuerst für

$$w_1 = \mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{v_1}{K},$$

dann für

$$w_2 = \mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{v_2}{K}$$

aus, d. h. dreht man im Schaubild der $(l\,x)$ nacheinander um w_1, dann um w_2, so ist das Ergebnis augenscheinlich dasselbe, wie wenn man die Drehung sofort gleichzeitig um $w_1 + w_2$ ausgeführt* haben würde. Daraus folgt unmittelbar wieder das relativistische Additionstheorem der Geschwindigkeiten. In Wahrheit addiert es aber nicht Geschwindigkeiten, sondern die hyperbolischen Arcustangens von v_1/K und v_2/K. Denn bekanntlich ist

$$\mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,x + \mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,y = \mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{x+y}{1+xy}. \tag{15}$$

Da nun die hyperbolische Tangente niemals > 1 werden kann, weil nämlich die gleichseitige Hyperbel zwei aufeinander senkrechte Asymptoten hat ($\mathfrak{Tg}\,(\infty) = 1$), so kann im Schaubild keine größere Geschwindigkeit abgebildet werden als $\frac{v}{K} = 1$. Der Galileianer erblickt darin einen Mangel des Schaubildes. Der Relativist aber, der an die Realität des Schaubildes glaubt und der die Geschwindigkeit $K = c$ setzt, folgert daraus das Naturgesetz, daß die absolute Grenzgeschwindigkeit der Welt eben die Lichtgeschwindigkeit sein müsse.

§ 9. An sich aber hindert, im Gegensatz zur Sp. R.-Th., gar nichts, sich die Zeitachse im Schaubild der Zeit- und der x-Koordinate reell vorzustellen, d. h. $\tau = K.t$. Dann lautet die orthogonale Transformation

$$dx' = dx.\cos\varphi - d\tau.\sin\varphi, \quad d\tau' = dx.\sin\varphi + d\tau.\cos\varphi. \tag{16}$$

Mit $\operatorname{tg}\varphi = \frac{v}{K}$** und Übergang von den Differentialen zu den Variablen selbst folgt die der Formel (14) entsprechende Transformation

$$x'\sqrt{1+\frac{v^2}{K^2}} = x - vt, \quad t'\sqrt{1+\frac{v^2}{K^2}} = t + \frac{v}{K^2}x \tag{17}$$

---

* Man kann dieses auch so ausdrücken, daß man betont, die Transformation (13) habe „Gruppen-Eigenschaft".

** Es besteht kein Anlaß, diese Geschwindigkeit als imaginär zu behandeln.

und mit $K = c$ ergibt sich eine der Lorentztransformation vollkommen gleichwertige Transformation, die ebenfalls das Absolutpostulat der Lichtbewegung erfüllt. Das Additionstheorem dieser Welt, einer zweiten Welt der „Lichtgeometrie", ist aber identisch mit dem Additionstheorem der Kreisfunktionen Arcustangens

$$\operatorname{arctg} x + \operatorname{arctg} y = \operatorname{arctg} \frac{x + y}{1 - x\,y}. \tag{18}$$

Die Summe der „Geschwindigkeiten" ist in der Kinematik dieser anderen Welt nicht kleiner, sondern größer als ihre algebraische Summe. In einem Falle addiert man nicht zwei v, sondern zwei Integrale der Form

$$\int \frac{dv}{c^2 - v^2},$$

im anderen

$$\int \frac{dv}{c^2 + v^2}.$$

Eine Grenzgeschwindigkeit der Welt gibt es in dieser zweiten Welt nicht Dafür kann aber eine endliche Summe endlicher Geschwindigkeiten unendlich werden, nämlich sobald die Winkelsumme den Wert von $\frac{\pi}{2}$ erreicht, und zwar hängt dies völlig von der Wahl der Moduln, also der Willkür des Zeichners ab. Denn

$$\operatorname{tg} \frac{\pi}{2} = \infty.$$

Je kleiner v/c ist (im Sonnensystem ist es bekanntlich von der Ordnung 10^{-4}), desto mehr verschwindet der Unterschied zwischen den beiden relativistischen Welten der absoluten Lichtgeschwindigkeit unter sich wie gegenüber der Welt des Galileianers, der das „Mittransformieren" der Zeitkoordinate für eine nur mathematisch, nicht aber physikalisch statthafte Operation hält.

§ 10. Natürlich ist, um die andere Ausdrucksweise (statt der Drehung) zu wählen, $x^2 + l^2$ mit

$$l = i\,.\,c\,.\,t \tag{19}$$

unbedingt eine Invariante relativ zu orthogonalen Transformationen; denn sie ist, weil gleich $x^2 - c^2\,.\,t^2$, gleich Null und stellt so die Lichtgeschwindigkeit dar. Mit jedem Werte von φ der Transformation

$$x' = x\,.\cos\varphi - l\,.\sin\varphi, \qquad l' = x\,.\sin\varphi + l\,.\cos\varphi,$$

womit in der Wirklichkeit auf verschieden schnell (jedoch gleichförmig) bewegte Achsenkreuze transformiert wird, erscheint offenbar stets

$x'^2 + l'^2 = 0$. Allein für jeden anderen Wert von φ wird auch der Zeitbegriff ein anderer. Der Galileianer ist ein Skeptiker und glaubt nicht, daß das damit und mit $l' = i.c.t'$ erhaltene t' die „Zeit" darstellt. Ebenso wie er bezweifelt, daß eine und dieselbe Kugelwelle des Lichtes relativ zu einem „ruhenden" (d. h. im Sonnensystem höchstens mit 0,0001 Lichtgeschwindigkeit bewegten) zerfallenden Atom und relativ zu einem von diesem Atom z. B. mit 0,9 Lichtgeschwindigkeit der Lichtquelle entgegengeschleuderten Elektron „dieselbe" Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben könnte. Was sich allerdings der experimentellen Nachprüfung entzieht, da auf dem schnell bewegten Elektron kein Beobachter mit Maßstab und Uhr angebracht werden kann. Überdies kommt es bei der ganzen Frage nicht auf Maßstäbe und Uhren an, sondern auf die Definition, die der Beobachter dem Zeitbegriff gibt. Für einen auf einem Lichtquant gedachten Beobachter ist, wenn er Relativist ist, der Zeitbegriff überhaupt nicht mehr definierbar.

Der Galileianer hält das Absolutpostulat der Lichtbewegung für das *πρῶτον ψεῦδος* der R.-Th. Aus ihm und aus dem Glauben an die Realität der Minkowski-Welt, die tatsächlich nur ein Schaubild, ein „Gleichnis" ist, entstand die Annahme, Raum und Zeit könnten gegenseitig transformiert werden.

§ 11. Während so die Sp. R.-Th. den Zeitbegriff in radikaler Weise fast bis zum Solipsismus, für den es keine Physik mehr, sondern nur noch sozusagen eine „Paraphysik" geben könnte, radikalisiert hatte, ist die A. R.-Th stillschweigend zu einer ganz anderen, entschieden mehr, wenn auch keineswegs rein objektiven Zeitdefinition zurückgekehrt. Der Zeitbegriff der A. R.-Th. ist, weil auf der postulierten Invarianz von mehr oder weniger verwickelten Ausdrücken beruhend, in Formeln schwierig mit aller Schärfe darzustellen. Er läßt sich aber in sehr großer Annäherung wie folgt klarlegen:

In der A. R.-Th. geht der Relativist davon aus, daß eine quadratische Differentialform von der Art

$$d\sigma^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 + dl^2 \text{ (mit } l = i.c.t) \qquad (20)$$

relativ zu allen möglichen Achsendrehungen in dem zugehörigen R_4 invariant sein müsse. Er hat sich unter Verzicht auf einen physikalischen Beweis daran gewöhnt, dies Postulat für etwas ähnliches zu halten wie das Parallelen-Axiom. Der Galileianer wird die Invarianz von (2) im Sonderfall $d\sigma = 0$, wenn also (20) die Lichtbewegung darstellt, niemals bestreiten. Anders, wenn $d\sigma$ verschieden von Null ist. Was dann

dieses $d\sigma$ überhaupt physikalisch vorstellt, ist gar nicht angebbar, daher für den Galileianer kaum diskutierbar. Nach seiner Ansicht muß offenbar immer

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 \ (ds \text{ dreidimensional}) \qquad (21)$$

sein, da er den Raum schlechthin für dreidimensional und für euklidisch* hält, solange ihm das Gegenteil nicht bewiesen wird. $\frac{ds}{dt} = v$ ist dann die Geschwindigkeit eines auf der Kurve

$$f(x, y, z) = 0 \qquad (22)$$

sich bewegenden Körpers in seiner Bahn.

Der Relativist bestreitet allerdings die Gültigkeit von (21), weil er sich im weiteren Verlauf veranlaßt gesehen hat zu glauben, daß sein in den R_4 „eingebetteter" R_3 nicht mehr euklidisch sei bzw. daß seine ursprünglich als kartesisch gedachten Koordinaten aufhören müßten, dies zu sein. Im Gravitationsfeld ist nämlich seine Differentialform statt (20) der bekannte „Fundamentaltensor"

$$d\sigma^2 = \sum_{ik} g_{ik} . dx_i . dx_k \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \qquad (23)$$

worin x_4 die Zeitkoordinate ist oder strenggenommen immer nur

$$d\sigma^2 = g_{44} . dx_4^2 + \sum_{ik} g_{ik} . dx_i . dx_k \quad (i, k = 1, 2, 3). \qquad (23a)$$

Die Determinante D_4 der 4^2-gliedrigen symmetrischen Matrix der g_{ik} ist also gleich $g_{44} . D_3$, wenn D_3 die Determinante der 3^2-gliedrigen Matrix der g_{ik} ist, die mit den Differentialen der Raumkoordinaten allein in Verbindung steht. Verlangt der Relativist aus Orthogonalitätsrücksichten $D_4 = 1$ und ist ferner $g_{44} \neq 1$, weil inzwischen als Unterschied des g_{44} von der Einheit** der Ausdruck des Newtonschen Gesetzes (dessen Potential) eingefügt*** worden ist, so liegt hierin zwangsläufig die Bedingung

$$D_3 = \frac{1}{g_{44}} \neq 1.$$

Damit und nur dadurch verliert der eingebettete dreidimensionale Raum seinen euklidischen Charakter, und zwar nur infolge der Anwendung der Invariantentheorie bezüglich orthogonaler Transformationen.

---

* Es ist irreführend, wenn populäre Darstellungen der A. R.-Th. mitunter den Anschein zu erwecken versuchen, als habe der Einsteinsche Gravitationsraum etwas mit der Riemannschen oder der Lobatschewskischen Geometrie zu tun

** Auf die Wahl des Vorzeichens kommt es in diesem Zusammenhang nicht an.

*** Vgl. ZS. f. Phys. **44**, 127, 1927.

Soweit die Definition des Zeitbegriffs in Betracht kommt, läßt sich indessen der Sachverhalt schon an (20) genügend überblicken. Der Galileianer ist überzeugt, daß für seinen euklidischen Raum das Linienelement ds in (21) relativ zu allen möglichen orthogonalen Transformationen, d. h. beliebigen Achsendrehungen invariant ist. Postuliert also der Relativist die analoge Invarianz von $d\sigma \neq 0$ in einer quadratischen Differentialform von 4 Variabeln, so läuft dies, da ja im relativistischen Raum die Zeitachse senkrecht zu allen drei Raumachsen gedacht werden muß, darauf hinaus, die Invarianz von

$$d\sigma^2 = ds^2 + dl^2 \tag{24}$$

relativ zu allen denkbaren Drehungen des Schaubildes zu fordern, dessen Abszisse $l = i.c.t$, dessen Ordinate der zur Geraden gestreckte Bogen s der Kurve (22) ist. Also relativ zur Drehung

$$s' = s.\cos\varphi - l.\sin\varphi, \qquad l' = s.\sin\varphi + l.\cos\varphi \tag{25}$$

mit völlig beliebigen Werten von φ. Analog wie oben § 7 geht (25) mit $i\varphi = w$ und $l = i\tau$ über in:

$$s' = s.\mathfrak{Cof}\, w + \tau.\mathfrak{Sin}\, w, \qquad \tau' = s.\mathfrak{Sin}\, w + \tau.\mathfrak{Cof}\, w, \tag{26}$$

wo w alle Werte zwischen $-\frac{\pi}{4}$ und $+\frac{\pi}{4}$ haben kann und wo

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{ds}{c.dt}$$

die mit c dividierte Geschwindigkeit v des Körpers in seiner Bahn ist. In dem übersichtlichen Sonderfall, daß es sich z. B. um einen masselosen Planeten handelt, der eine Kreisbahn mit dem Radius a um die Sonne beschreibt, ist

$$v_0 = \frac{ds}{dt} = \frac{k}{\sqrt{a}}$$

(k Gaußsche Konstante), also

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{v_0}{c} = \frac{k}{c\sqrt{a}}$$

ebenfalls eine Konstante. Nebenbei bemerkt dringt mit v_0 bzw. v durch die Gaußsche Konstante k, die stillschweigend die Sonnenmasse enthält, unbemerkt die Masse des Gravitationszentrums und seine etwaige elektrische Ladung in den Zeitbegriff ein. Bei Berücksichtigung der Exzentrizität der Planetenbahn würde auch diese offenbar rein zufällige Größe in den Zeitbegriff hineingelangen.

Aus (26) folgt

$$\frac{v_*}{c} = \frac{\frac{v_0}{c}\,\mathfrak{Cof}\,w + \mathfrak{Sin}\,w}{\frac{v_0}{c}\,\mathfrak{Sin}\,w + \mathfrak{Cof}\,w}. \tag{27}$$

Da nun offenbar v_* die Geschwindigkeit des Planeten in dem transformierten Koordinatensystem darstellen muß, bedingen die Formeln (25), (26) und (27) eine Änderung des Zeitbegriffs, der damit eine Funktion des beliebig zu wählenden Winkels φ bzw. w wird, also von der Willkür des Gedankenexperimentators abhängt. Die Änderung des Zeitbegriffs wird um so stärker, je größer diese Winkel angesetzt werden. Der Galileianer hält diesen Sachverhalt für untragbar. Er lehnt das Postulat der Invarianz von (24) und damit das allgemeine Postulat der Invarianz des vierdimensionalen Linienelements $d\sigma$ ab. Für seine physikalische Überzeugung liegt in diesem Postulat eine mißbräuchliche Anwendung der Invariantentheorie.

Folgerichtig sind also für ihn die verwickelten, durch ihre Kompliziertheit den Einblick in den physikalischen Sachverhalt erschwerenden, mit dem Fundamentaltensor vorgenommenen, mathematisch natürlich korrekten Differentialoperationen — d. h. die Tensoren der Einsteinschen Gravitationstheorie — überhaupt gegenstandslos.

§ 12. Der Relativist, der unwillkürlich empfindet, daß eine mittransformierte Zeitvariable ihre Eignung zur Darstellung des Zeitbegriffs vollständig verliert, gelangt so dazu, sein angeblich invariantes $d\sigma$ als Träger des „wahren" Zeitbegriffs anzusehen („Eigenzeit"). Er kann mit Hilfe des Schaubildes der (s, l) und mit den elementaren Formeln der Differentialgeometrie definieren†:

$$d\sigma = \frac{dl}{\cos\varphi}, \qquad \frac{ds}{dl} = \operatorname{tg}\varphi \tag{28}$$

und in gewisser Analogie zu dem (übrigens ganz anders gearteten) Falle § 7 Formel (14) mit $K = c$ (willkürlich, keineswegs zwingend) ansetzen:

$$\operatorname{tg}\varphi = i\,.\,\frac{v}{c}.$$

Damit wird der Zeitrepräsentant $d\sigma$ gleich

$$dl\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = i\,.\,c\,dt\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

† Eine Erklärung, was $d\sigma$ physikalisch vorstellt, liegt darin offenbar nicht, da sich gar nicht angeben läßt, was der vierdimensionale Bogen σ in Wahrheit darstellen könnte, außer eine Hilfslinie in einem Schaubild.

Der Relativist erhält so eine Beziehung von der Art (2) des § 2. Und wenn infolge davon im Energieintegral der elliptischen Bewegung [einer Beziehung von der Art der Formel (1) des § 2, identisch mit dem Newtonschen Gesetz], nämlich:

$$\frac{d\,s^2}{d\,t^2} = v^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$$

(k Gaußsche Konstante, r Fahrstrahl, a Halbachse der Bahn) statt $d\,t^2$ der Ausdruck

$$\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\cdot d\,t^2$$

substituiert wird, so ergibt eine hinlänglich bekannte Rechnung, daß mit Vernachlässigung des sehr kleinen $\frac{v^4}{c^4}$ diese Substitution äquivalent damit ist, daß an Stelle des Newtonschen Potentials $\frac{k^2}{r}$ der Ausdruck

$$\frac{k^2}{r}\left(1 + \frac{2\,k^2}{c^2\,r}\right)$$

tritt. Dies hätte* bei dem Planeten Merkur eine säkulare Perihelstörung von 28″ zur Folge; zufällig derselbe Wert, den Riemann und Gauß** auf Grund völlig verschiedener Erwägungen fanden. Da aber der Relativist beliebige orthogonale Drehungen (nicht nur diejenige mit dem Spezialwert $\operatorname{arc\,tg}\, i\,.\,\frac{v}{c}$) für statthaft halten muß, indem er sich der Gruppeneigenschaft der Transformation (27) des § 8 erinnert (widrigenfalls ja auch sogar das Programm der „allgemein kovarianten Gleichungen" jede ernstere Bedeutung verlieren müßte), so ist ein beliebiges Vielfaches von φ, also $n\,.\,\varphi$, mit dem obigen spezialisierten φ vollkommen gleichberechtigt. Diesem $n\,.\,\varphi$ entspricht aber das Potential

$$\frac{k^2}{r}\left(1 + \frac{2\,n\,k^2}{c^2\,r}\right)$$

und eine säkulare Perihelstörung des Merkur von $n\,.\,28$ Bogensekunden.

Bei der A. R.-Th. kommt noch hinzu, daß im Fundamentaltensor die Quadrate der Differentiale, auch der Raumkoordinaten, Koeffizienten aufweisen, die von der Einheit verschieden und überdies noch Funktionen

---

* Vgl. Ann. d. Phys. **72**, 231, 1923.

** Vgl. z. B. F. Tisserand, Mécanique Céleste IV, 507 ff., 1896.

der Raumkoordinaten selbst sind. Das Einsteinsche Linienelement setzt bekanntlich

$$g_{11} = -\left(1 + \frac{2\,k^2\,x^2}{c^2\,r^3}\right), \quad g_{22} = -\left(1 + \frac{2\,k^2\,y^2}{c^2\,r^3}\right) \text{ usw.},$$

was ausschließlich von der obigen Beziehung $D_4 = g_{44} \cdot D_3$ herrührt. Von linearen Transformationen kann also strenggenommen gar nicht mehr gesprochen werden. Im wesentlichen bewirken solche Ansätze, daß an die Stelle des Fahrstrahls r ein Ausdruck der Art

$$r\left(1 - \frac{k^2}{c^2} \cdot \frac{n_i}{r}\right)$$

(n_i ganze Zahl), eine Transformation, die der Galileianer natürlich für unmöglich hält, in die klassischen Formeln eintritt. Ich habe früher einmal* gezeigt, daß eine derartige Verzerrung des Raumes für sich allein mit $n_i = 1$ bei Merkur eine säkulare Perihelstörung von 14 Bogensekunden zur Folge haben müßte. Da der Zeitbegriff von diesen Raumkrümmungen, die überdies mit der sogenannten absoluten Geometrie nichts zu tun haben, unberührt bleibt, gehe ich hier nicht näher darauf ein.

Zusammenfassend wird der Galileianer die A. R.-Th. als eine Folge physikalisch unbegründeter Transformationen und als eine unerlaubte Anwendung der Invariantentheorie ablehnen. Unerlaubt einesteils deshalb, weil durch sie der Raum ohne physikalischen Nachweis, nur durch formale mathematische Operationen zu einem nichteuklidischen verzerrt wird. Anderenteils besonders deshalb, weil sie heterogene Kategorien wie Raum und Zeit gegenseitig transformiert, wodurch der Zeitbegriff, der in der Sp. R.-Th. im Jahre 1905 als Funktion gegenseitiger geradliniger Relativbewegung verkündet worden war, nunmehr seit 1913 zu einer Funktion der Masse des jeweils betrachteten Gravitationszentrums und der Entfernung des bewegten Punktes von diesem Zentrum gemacht worden ist.

Ludwigsburg, den 20. Dezember 1927.

---

* Astr. Nachr. **220**, 365 ff., 1924.

Bemerkung über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Quecksilberoberfläche.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 26. November 1927.)

Berücksichtigt man die endliche Leitfähigkeit (Absorption) des Quecksilbers, so ergibt die Theorie eine elliptische Polarisation des an einer Quecksilberoberfläche zerstreuten Lichtes. Es werden einige diesbezügliche, für die Beurteilung der Ramanschen Versuche wesentliche Resultate der Rechnung mitgeteilt.

In einer, in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung von A. Andronon und dem Verfasser* ist ein Vergleich der theoretischen Ergebnisse über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Quecksilberoberfläche mit den experimentellen Daten von Raman und Ramdas** durchgeführt worden. Die Theorie bezog sich auf den Fall eines vollkommenen Leiters. Die Formeln lassen sich auf absorbierende Medien übertragen; man hat nur den reellen Wert des Brechungsexponenten durch einen komplexen zu ersetzen. Daraus folgt, daß das diffus zerstreute Licht im allgemeinen nicht mehr linear, sondern elliptisch polarisiert ist. Nun sprechen Raman und Ramdas stets von linearer Polarisation des zerstreuten Lichtes; es war von Wichtigkeit nachzuprüfen, inwiefern diese Angaben sich theoretisch rechtfertigen lassen.

In Tabelle 1 ist das berechnete Achsenverhältnis der Ellipse für senkrechte Inzidenz angegeben. Die optischen Konstanten von Quecksilber (Brechungsexponent und Absorptionskoeffizient) sind aus dem Lehrbuch von A. Schuster genommen. Tabelle 1 bezieht sich auf linear polarisiertes einfallendes Licht mit dem elektrischen Vektor in der Ebene $(z\,x)$, (d. h. in der Ebene $\varphi = 0$).

Tabelle 1. $b\,a$; $\Theta_0 = 0$.

Zerstreuungsrichtung Θ	$\eta = 45^0$	$\eta = 80^0$
0^0	0,00	0,00
45^0	0,00	0,00
80^0	0,06	0,07
90^0	0,18	3,44

* ZS. f. Phys. **38**, 485, 1926.

** C. Raman and L. Ramdas, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 561; **109**, 150, 272, 1925.

Dieselben Größen gelten (infolge des Reziprozitätssatzes), wenn der Einfallswinkel gleich Θ, und der Zerstreuungswinkel gleich Null ist.

Tabelle 2 *b/a*. Die Zerstreuungsrichtung liegt in der Einfallsebene. $\Theta_0 = 45^0$.

tang $\mu_0 = \frac{G_0}{F_0}$*	$\vartheta = 90^0$	$\vartheta = 45^0$; $\varphi = 0$ (d. h. in demselben Quadranten, wie die Richtung des einfallenden Strahles)	$\vartheta = 45^0$; $\varphi = 180^0$ (d. h. in demselben Quadranten, wie die Richtung des reflektierten Strahles)
0,0	0,00	0,00	0,00
0,1	0,00	0,00	0,03
1,0	0,06	0,06	0,12
10,0	0,36	0,05	0,02
∞	∞	0,00	0,00

Man sieht, daß in allen in Betracht kommenden Fällen die Elliptizität eine sehr geringe ist. Es besteht daher kein Widerspruch zwischen den Folgerungen aus der Theorie und den Beobachtungen von Raman und Ramdas.

Moskau, Erste Staatsuniversität, Institut für theoretische Physik.

* μ_0 ist der Winkel, den der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes mit der Normalen zu der Einfallsebene bildet.

Pyro- und Piezoelektrizität beim Pentraerythrit.

Von **H. Mark** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

Es wird auf einen pyroelektrischen, für die Kristallklassenbestimmung beim Pentaerythrit wesentlichen, Befund von Liebisch hingewiesen.

In unserer Notiz* ist versehentlich ein Zitat ausgelassen worden, das wir anführen möchten, um unser seinerzeitiges Vertrauen in die von Martin angegebene Polarität der tetragonalen Achse beim Pentraerythrit zu begründen. Es ist dies eine Angabe von Liebisch über Pyroelektrizität des Pentraerythrits**. In einer neuen Arbeit zeigen nun A. Hettich und A. Schleede***, daß die piezoelektrischen Versuche von Giebe und Scheibe**** sowohl mit einer polaren tetragonalen Achse als auch mit S_4 vereinbar sind. Der Nachweis der Pyroelektrizität durch Liebisch würde aber der Möglichkeit S_4 widersprechen, so daß nur die polare tetragonale Achse zulässig bliebe.

Im übrigen möchten wir hinzufügen, daß wir mit einer genaueren Überprüfung der Kristallklasse des Pentraerythrits derzeit beschäftigt sind, nachdem das große theoretische Interesse dieser Substanz nunmehr eine experimentell wesentlich bessere Begründung erfordert, als sie durch die älteren Arbeiten von Martin und Liebisch erfolgt ist†. Wir möchten uns daher zur Frage, ob beim Pentraerythrit S_4 oder C_4 vorliegt, lieber erst nach Beendigung dieser Versuche äußern. Wir bemerken aber dabei ausdrücklich, daß die geometrische Stereochemie Weissenbergs hier nur die Symmetrie des regulären Tetraeders ausschließt, hingegen die beiden Formen C_4 und S_4 als mögliche zuläßt, im Gegensatz zur klassischen Theorie van 't Hoffs, welche diese beiden Symmetrien verbietet und nur die regulär tetraedische gestattet. Wie immer also auch die Alternative entschieden wird, muß die Entscheidung hier in Übereinstimmung mit der geometrischen Strukturtheorie sein.

---

* ZS. f. Krist. **65**, 499, 1927.

** Grundriß der phys. Krist., S. 141. Leipzig 1896.

*** ZS. f. Phys. **46**, 147, 1927.

**** Ebenda **33**, 760, 1927.

† Vgl. hierzu A. Schleede und E. Schneider, Naturwissenschaften **15**, 970, 1927; sowie K. Weissenberg, ebenda **15**, 995, 1927.

Erwiderung auf die Bemerkung von J. Koenigsberger über Aufhängedrähte.

Von St. Rybár in Budapest.

(Eingegangen am 27. Dezember 1927.)

Verfasser hält seinen schon früher ausgesprochenen Prioritätsanspruch aufrecht.

Herr J. Koenigsberger* gibt zwar zu, daß seine Arbeit mit dem Inhalt meines englischen Patentes Nr. 283 252 bezüglich seiner Behauptung, daß für die Winkelempfindlichkeit eines Aufhängefadens der Quotient Zugfestigkeit durch Torsionsmodul maßgebend ist, übereinstimmt, er erwähnt aber mit keinem Worte, daß ich die Erkenntnis, daß Wolfram in dieser Beziehung zu den geeignesten Stoffen gehört, schon viel früher, vor dem Erscheinen seiner Artikel (im Jahre 1923) gefunden hatte. Unter den von J. Koenigsberger genannten Arbeiten gibt es nur zwei, die früheren Ursprung haben, als mein Patent. Das sind der Artikel von G. C. Fink** und das Patent von R. Ambronn aus dem Jahre 1922. In dem Finkschen Artikel steht nur ein einziger Satz, welcher sich auf Aufhängedrähte bezieht. Dieser lautet: „Man ist in der Lage, dünne Drähte aus Wolfram bis herunter zu einer Stärke von 0,005 mm zu ziehen, welche, da sie paramagnetisch und sehr widerstandsfähig sind, zum Aufhängen von Galvanometernadeln geeignet sind". In dem zweiten Patent, welches nicht R. Ambronn, sondern die Aktiengesellschaft „Erda" angemeldet hat, wird die Tatsache benutzt, daß Einkristalle konstante Nullage haben. Der Patentanspruch lautet: „Eötvössche Drehwaage, dadurch gekennzeichnet, daß das Gehänge an einem Einkristalldraht aufgehängt ist". Übrigens sagt J. Koenigsberger*** selbst: „Einkristalle sind als Aufhängedrähte ungeeignet". Wie man sieht, findet sich in diesen zwei Artikeln kein Wort über die erwähnte Eigenschaft des Wolframs. Die übrigen von J. Koenigsberger erwähnten Arbeiten sind später erschienen, als mein Patent, deshalb brauche ich mich mit ihnen nicht zu beschäftigen.

Auf den letzten Satz seiner „Bemerkung" ist meine Antwort, daß die geeignetsten Drahtmaterialien, unter denen auch das Wolfram (englisch „tungsten") erwähnt wurde, in meinem Patent genannt sind. Das Patent

---

* J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **44**, 540, 1927.
** G. C. Fink, ZS. f. angew. Chem. **25**, 2462, 1912.
*** J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **40**, 735, 1927.

wurde allgemein bekannt; ich erwähne nur, daß die Gesellschaft für praktische Geophysik in Freiburg i. Br. am 26. November 1925 (also ein Jahr vor dem Erscheinen des Koenigsbergerschen Artikels) an mich einen Brief gerichtet hat, der so beginnt: „Wir erhielten Ihre Patentanmeldung in Großbritannien...“

Im übrigen verweise ich auf meine Bemerkung*, in welcher ich zum Zwecke der größten Objektivität die entsprechenden Stellen aus der Arbeit des Herrn J. Koenigsberger und aus meinem Patent wörtlich zitiert hatte.

Institut für praktische Physik der Universität Budapest.

---

* St. Rybár, ZS. f. Phys. 41, 794, 1927.

Zu der Polemik von Herrn St. Rybár.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 10. Januar 1928.)

Zu der Erwiderung von Herrn St. Rybár* muß ich folgendes feststellen:

1. In technisch-industrieller Beziehung kann Herr Rybár eine Priorität für die Verwendung dünner Wolframvielkristalldrähte zu Aufhängungen Herrn G. C. Fink (1912) gegenüber nicht beanspruchen; denn es unterliegt keinem Zweifel, daß Herr Fink dünne Mehrkristalldrähte gemeint hat, da damals Einkristalldrähte aus Wolfram nicht bekannt waren.

2. In wissenschaftlicher Hinsicht kommt Herrn G. Angenheister (1926) die Priorität für die Verwendung dünner Wolframdrähte an der Drehwage von Eötvös meines Erachtens zu; denn Herr Rybár hat eine Veröffentlichung in einer wissenschaftlichen Zeitschrift, gleichgültig aus welchen Gründen, unterlassen.

3. Zahlenwerte, wie sie in meiner Arbeit stehen, hat Herr Rybár meines Wissens weder in seiner mir bis zum Erscheinen seiner Polemik unbekannten britischen Patentschrift noch anderwärts mitgeteilt. Autoren, die solche veröffentlicht hatten, sind in meiner Arbeit zitiert.

Zu der Antwort von Herrn J. Koenigsberger.

Von **St. Rybár** in Budapest.

Ich kann Herrn J. Koenigsberger nicht zwingen, meine Priorität anzuerkennen. Die Tatsachen sprechen.

---

* ZS. f. Phys. **47**, 302, 1928.

Über die Photolyse von Jodwasserstofflösungen in Hexan und in Wasser.

Von E. Warburg und W. Rump.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1928.)

Bezeichnungen. λ Wellenlänge. φ spezifische photochemische Wirkung = chemische Wirkung in Mol für eine absorbierte Grammkalorie. p Zahl der quantenmäßig beanspruchten Mol für eine absorbierte Grammkalorie. A absorbierte/einfallende Strahlung. α Absorptionskoeffizient = auf der Strecke 1 absorbierter Bruchteil der sie treffenden Strahlung. $E_{1,L}$ von der Lösung absorbierte Strahlung in Grammkalorien, E_1 von dem gelösten Photolyten absorbierte Strahlung in Grammkalorien. P g gelöste Substanz in 100 g Lösung. n Normalität = Mol/Liter. s spezifisches Gewicht. Λ Äquivalentleitungsvermögen.

§ 1. Während das Verhalten gasförmiger Photolyte bezüglich des Einsteinschen Äquivalentgesetzes im allgemeinen gut bekannt ist, herrscht hinsichtlich tropfbarer Lösungen von Photolyten noch Unklarheit. Nach den bisherigen Versuchen scheint das Gesetz bei wässerigen Lösungen zu versagen. Was andere Lösungen betrifft, so liegen über die Beziehung der photochemischen Wirkung zur Wellenlänge nur Versuche von O. Warburg und Gaffron vor*. Sie bestrahlten organische, in Aceton gelöste Substanzen, welche sie Akzeptoren nennen, unter Zusatz von Farbstoffen mit Wellenlängen, die nur vom Farbstoff, nicht vom Akzeptor absorbiert werden. Der Akzeptor wird dann oxydiert, der Sauerstoff dafür stammt aus der über der Lösung befindlichen Luft. Dabei entsprach die Beziehung der spezifischen photochemischen Wirkung φ (Mol oxydiert durch eine absorbierte Grammkalorie) zur Wellenlänge (Gesetz 1) stets den Forderungen des Äquivalentgesetzes, der Wert selbst von φ (Gesetz 2) nur, wenn die Normalität (Mol im Liter) des Akzeptors groß war gegen die Normalität des Farbstoffs, anderenfalls werden nämlich die absorbierten Quanten zum Teil nicht an den Akzeptor, sondern an unbeanspruchte Molekeln des Farbstoffs weitergegeben. Aus diesen Versuchen ging zum erstenmal hervor, daß das Gesetz 1 erfüllt sein kann, ohne daß das Gesetz 2 zutrifft. Auch in anderen Fällen hat sich das Äquivalentgesetz für nichtwässerige Lösungen bestätigt.

Um diesen Unterschied in dem Verhalten wässeriger und nichtwässeriger Lösungen klarzulegen scheint es notwendig, Lösungen desselben Photolyten zu vergleichen und, sofern der erwähnte Unter-

* H. Gaffron, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 755, 1927.

schied sich auch hier bestätigt, den Gründen für das abweichende Verhalten der wässerigen Lösungen nachzugehen. Unter diesen Gesichtspunkten haben wir das photochemische Verhalten des JH in Lösungen von Hexan und von Wasser untersucht.

§ 2. Wässerige Lösungen von JH wurden bereitet, indem man käufliche Lösung (Kahlbaum) vom spezifischen Gewicht 1,7, der zur Befreiung von Jod ein wenig nach Bodenstein* gereinigter roter Phosphor zugesetzt war, destillierte. Da JH mit Sauerstoff schon im Dunkeln reagiert, war es bei diesen Versuchen nötig, die Gegenwart von Sauerstoff zu vermeiden; durch das Gefäß, in welchem man das Destillat auffing, wurde deshalb ein Strom von Kohlendioxyd geleitet. Bei 126° C destilliert unter diesen Umständen eine wasserhelle jodfreie Flüssigkeit von $P = 56{,}8$ Gewichtsprozenten JH (56,8 g JH in 100 g Lösung) vom spezifischen Gewicht $s = 1{,}7$ und der Normalität $n = \frac{P.s}{12{,}8} = 7{,}5 \frac{\text{Mol JH}}{\text{Liter}}$, aus welcher man durch Verdünnen andere Normalitäten darstellte.

Lösungen von JH in Hexan wurden bereitet, indem man käufliche Lösung vom spezifischen Gewicht 1,96 unter schwachem Erwärmen destillierte. Der entweichende, mit wenig Wasserdampf vermischte Strom von JH durchsetzte zur Beseitigung des Wassers zwei Vorlagen von P_2O_5, zur Befreiung von Jod einen Kühler von $-20°$, endlich Hexan von 0°. Kohlendioxyd strömte vor und während der Operation durch den Apparat.

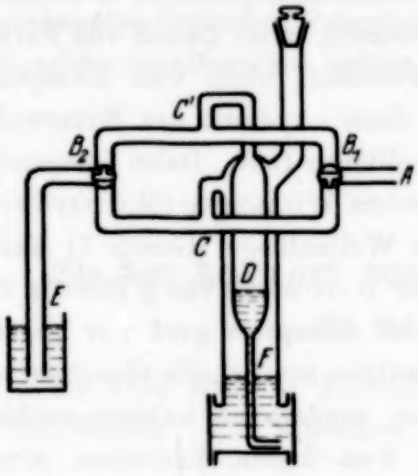


Fig. 1. Rührapparat.

§ 3. Die Photolyse wurde in einer durch Bergkristallplatten verschlossenen Zelle vorgenommen, deren Volumen 10,3 cm³, und in welcher der Strahlenweg 2,3 cm betrug. Man muß die Flüssigkeit während der Bestrahlung rühren, anderenfalls sinkt die Wirkung auf den fünften Teil. Das Rühren darf man nicht durch einen Gasstrom bewerkstelligen, weil dadurch ein Verlust an Jodwasserstoff und Jod eintritt, ferner muß es bei geschlossener Zelle vorgenommen werden. Dies geschah in einer aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise. Bei A tritt ein schwacher Gasstrom aus dem

* M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **13**, 65, 1894.

Rossignolventil an einer CO_2-Bombe in den Apparat ein. Wird der Dreiwegehahn B_1 gegen C geöffnet, von C' abgeschlossen, der Dreiwegehahn B_2 gegen C' geöffnet und von C abgeschlossen, so wird die Flüssigkeit in D hinaufgedrückt und das über der Flüssigkeit in D befindliche Kohlendioxyd nach E ausgetrieben. Wird umgekehrt B_2 gegen C geöffnet und von C' abgeschlossen, B_1 gegen C' geöffnet und von C abgeschlossen, so wird die Flüssigkeit aus D nach unten entleert, das über F befindliche Kohlendioxyd nach E ausgetrieben. Indem man während der Bestrahlung die Hähne B_1 und B_2 abwechselnd umlegt, entsteht ein Flüssigkeitsstrom, der abwechselnd gegen die Bergkristallplatte, an welcher die Strahlung eintritt, hin und von dieser Platte fort gerichtet ist.

Da über der Flüssigkeit ein Gemisch von CO_2- und JH-Dampf sich befindet, so tritt durch das beschriebene Rührverfahren eine kleine Verarmung an JH ein, die aber nur bei Hexanlösungen in Betracht kommt und sich hier meist auf 4% belief. Die mittlere Normalität n der Lösungen während der Bestrahlung wird dadurch ein wenig verkleinert, was bei den Angaben des § 11 berücksichtigt ist.

§ 4. Bei der Analyse der wässerigen Lösungen bestimmte man den Gehalt an JH durch Titrieren mit $^1/_{10}$ n Natronlauge, den Gehalt an Jod durch Titrieren mit $^1/_{100}$ n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Da die Flüssigkeit schon vor der Bestrahlung immer etwas Jod enthielt, so mußte man den Jodgehalt vor und nach der Bestrahlung bestimmen. Dabei wurde jedesmal vor dem Titrieren die Flüssigkeit verdünnt, in der Regel durch Zusatz von 250 cm^3 Wasser, weil bei größerer Säurekonzentration das Titrieren schwierig wird. Da das Wasser in der Regel etwas jodzerstörende Substanz enthielt, so gab man den 250 cm^3 Wasser einen schwachen, durch Titrieren bestimmten Jodgehalt.

Aus den Lösungen in Hexan wurde der JH durch Schütteln mit dem 100fachen Wasservolumen, das Jod durch Schütteln mit dem 25fachen Volumen an wässeriger jodhaltiger Jodkaliumlösung entfernt und in wässerige Lösungen übergeführt und diese, wie beschrieben, analysiert.

§ 5. Zu den Versuchen diente Funkenstrahlung, die man im allgemeinen wie bei früheren Versuchen* hervorbrachte, aber konstanter als bisher erhielt, indem man den Elektroden einen kleinen rechteckigen Querschnitt (2 × 6 bis 10 mm) gab, ferner Stromstärke und Schlagweite

* Diese Versuche sind in neun Abhandlungen I bis IX in den Berichten der Berliner Akademie für die Jahre 1911 bis 1919 veröffentlicht und werden im folgenden durch die römischen Ziffern I bis IX zitiert.

so wählte, daß die Funken auf den Elektroden möglichst regelmäßig tanzten*. Die Wellenlängen 0,207, 0,222, 0,253, 0,282 μ erhielt man bzw. mit Zn-, Cd-, Zn-, Mg-Elektroden.

§ 6. Die in der Lösung absorbierte Strahlung wurde wieder bolometrisch gemessen, die Bolometerzweige hatten größere Widerstände (46 und 48 Ω) als bei früheren Versuchen (I, § 4). Nach VII, § 110 und VIII, § 132 ist die in der Lösung absorbierte Strahlung

$$E_{1,L} = 1{,}05 \cdot H \cdot A_s \cdot \frac{a_i}{s_n} \text{ gcal/sec}, \qquad H = \frac{C \cdot F \cdot \varrho_h \cdot s_0}{e^2 \, a_{h,s_0}}. \qquad (1)$$

Es bedeutet:

A_s den Bruchteil der auf die Lösung fallenden Strahlung, welcher von der Lösung absorbiert wird.

a_i den Galvanometerausschlag, welchen die auf die Zelle fallende Strahlung, wenn sie bei ausgeschalteter Zelle das Bolometer trifft, bei der Empfindlichkeit s_n hervorbringt, s_n die Empfindlichkeit der bolometrischen Anordnung, definiert durch den Galvanometerausschlag, welcher durch Zuschalten von 0,1 Ω in einem bestimmten Brückenzweig entsteht (IV, § 45).

H enthält die Größen, welche sich auf die Eichung durch die Hefnerlampe beziehen. Es ist $C = 22{,}6 \cdot 10^{-6}$ gcal/sec die Strahlung, welche die Hefnerflamme in 1 m Entfernung durch ein senkrecht zu den Strahlen gestelltes Flächenstück von 1 cm² hindurchschickt.

F der Flächeninhalt der Öffnung vorn am Bolometer, durch welche bei der Eichung die Strahlung einfällt in cm².

e die Entfernung zwischen der Hefnerflamme und dieser Öffnung in Metern.

ϱ_h die Durchlässigkeit der das Bolometer schließenden Bergkristallplatte für die Strahlung der Hefnerflamme = 0,583.

s_0 die bolometrische Empfindlichkeit bei der Eichung.

a_{h,s_0} der Galvanometerausschlag bei der Eichung.

§ 7. Von der von der Lösung absorbierten Strahlung $E_{1,L}$ ist zu unterscheiden die von dem gelösten Photolyten absorbierte Strahlung E_1, sofern auch das Lösungsmittel und die außer dem Photolyten in der Lösung enthaltenen Stoffe — hier Jod — absorbieren. Sei der Absorptionskoeffizient — das ist der auf der Strecke 1 absorbierte Bruchteil der sie

* Z8. f. Elektrochem. **27**, 134, 1921.

treffenden Strahlung — für den Photolyten α, für das Lösungsmittel nebst Zusatz α_0 so ist nach VIII, § 132

$$E_1 = E_{1,L} \cdot \frac{\alpha}{\alpha_0 + \alpha}. \tag{2}$$

Zur Bestimmung der Absorption A einer zwischen zwei Quarzplatten eingeschlossenen planparallelen Flüssigkeitsschicht läßt man die zu untersuchende Strahlung erst durch die leere, dann durch die mit der Flüssigkeit gefüllte Zelle auf das Bolometer fallen. Sind die Galvanometerausschläge im ersten und zweiten Fall bzw a_{leer} und a_{voll}, so ist

$$1 - A = \frac{a_{\text{voll}}}{(1{,}05)^2 \cdot a_{\text{leer}}}. \tag{3}$$

Der Faktor 1,05 ist gleich $(1 - R_w)/(1 - R_L)$, wo R_w und R_L bzw. den an der Grenzfläche Quarz—Wasser und Quarz—Luft reflektierten Bruchteil der auffallenden Strahlung bedeuten (VIII, § 131). Da die Brechungsquotienten für Hexan von denen des Wassers nur wenig abweichen, so kann die Gleichung (3) auch für Hexan benutzt werden.

Ist d der Strahlenweg, J_0 die einfallende Intensität, J die Intensität nach Durchlaufen des Strahlenweges d, so ist

$$\left.\begin{aligned} J &= J_0 \cdot e^{-\alpha d}, \\ A &= 1 - \frac{J}{J_0} = 1 - e^{-\alpha d}, \\ \alpha &= -\frac{\log(1 - A)}{d \log e}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Da die Absorption des JH für kürzere Wellen sehr groß ist, so mußte man vielfach Absorptionszellen von sehr kleiner Dicke d benutzen, hergestellt durch zwei Bergkristallplatten, die durch einen Glasring voneinander getrennt waren. Für die dünnste Zelle betrug d 0,01 cm, der Glasring war auf der einen Quarzplatte zum Anspringen gebracht und dann auf 0,01 cm abgeschliffen worden. Die Platten werden durch Klammern gegeneinander gedrückt.

§ 8. Bei den Messungen der § 6 und 7 muß man den Widerstand des Galvanometerzweiges vielfach ändern, um Galvanometerausschläge von passender Größe zu erhalten. Die Reduktion der Ausschläge auf verschiedene Widerstände geschieht nach IV, § 46.

§ 9. Wenn während einer Bestrahlungsdauer von t sec m Mol Jod J gebildet werden, so ist

$$\varphi = \frac{m}{E_1 \cdot t} = \frac{m}{E_{1,L}} \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha}{\alpha}, \tag{5}$$

indem φ = gespaltene Mol JH durch eine absorbierte Grammkalorie.

Lösungen von JH in Hexan.

§ 10. Es wurde käufliches normales Hexan C_6H_{14} (Kahlbaum) benutzt, Reinigung nach der Vorschrift von H. Ley* brachte keine wesentlichen Vorteile. Für das benutzte Hexan ergab sich

λ =	0,207	0,222	0,282
α =	10,3	3,57	0,075

hergeleitet aus Absorptionsversuchen nach § 7, für $\lambda = 0{,}207$ und 0,222 mit $d = 0{,}0865$, für $\lambda = 0{,}282$ mit $d = 2$ cm.

A_s (§ 6) war bei $d = 2{,}3$ cm im allgemeinen gleich 1, nur für $n = 0{,}08$ gleich 0,97.

$(\alpha_0 + \alpha)/\alpha$ (§ 7) war nur für $n = 0{,}08$ bei $\lambda = 0{,}282\,\mu$ merklich von 1 verschieden. Enthält die Lösung anfänglich m_0 Mol Jod J und werden durch die Bestrahlung m Mol J gebildet, so ist der mittlere Gehalt an Jod J während des Versuchs

$$\bar{m} = \tfrac{1}{2}(m_0 + m) \text{ Mol J} \tag{6}$$

und die Normalität n_J an Jod J

$$n_J = \frac{\bar{m} \cdot 10^5}{1030}, \tag{7}$$

da das Volumen der Versuchszelle 10,3 cm³ betrug. Es ergab sich nun bei Absorptionsversuchen mit $d = 0{,}0865$ cm

n_{JH}	$\bar{m} \cdot 10^5$	n_J	α_{Hexan}	α_J	$\alpha_0 = \alpha_{Hexan} + \alpha_J$	$\alpha = \alpha_{JH}$	$\alpha/\alpha_0 + \alpha$
0,8	0,9	0,00087	0,075	0,159	0,234	4,80	0,95

Für den Versuch Nr. 20, Tabelle 1, § 11 war ohne Korrektion wegen Jodabsorption $\varphi^0 \cdot 10^5 = 1{,}48$ gefunden worden. Daraus folgt der korrigierte Wert $\varphi \cdot 10^5 = \varphi^0 \cdot 10^5 \cdot (\alpha_0 + \alpha)/\alpha = 1{,}56$.

§ 11. Die folgende Tabelle 1 enthält die nach den Gleichungen (1), (2), (5) berechneten Werte von φ. Fig. 2 die graphische Darstellung.

Es zeigt sich, daß φ mit wachsender Normalität n langsam wächst, ferner mit wachsender Wellenlänge entsprechend dem Gesetz 1, § 1 zu-

* K. Andrich und M. Le Blanc, ZS. wissenschaftl. Photogr. **15**, 158, 1916.

Tabelle 1.

JH-Lösungen in Hexan. $\lambda = 0{,}207\,\mu$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$.

Nr	Datum	n	$\bar{m} \cdot 10^5$	$E_{1,L} \cdot 10^5/A_s$	$\varphi \cdot 10^5$	$\bar{n}$	$\overline{\varphi 10^5}$
1	13. Dez. 1927	0,08	0,225	28	0,75	0,08	0,74
2	14. „ 1927	0,08	0,248	29	0,73		
	$\lambda = 0{,}222\,\mu$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$						
3	2. Jan. 1928	0,01	0,581	96	0,93	0,01	0,94
4	3. „ 1928	0,01	0,488	102	0,95		
5	26. Sept. 1927	0,08	0,342	68	0,92	0,08	0,96
6	27. „ 1927	0,08	0,473	75	1,12		
7	27. „ 1927	0,08	0,403	79	1,01		
8	18. Okt. 1927	0,08	0,497	116	0,84		
9	18. „ 1927	0,08	0,586	119	0,91		
10	20. Sept. 1927	0,36	0,419	78	1,06		
11	1. Okt. 1927	0,54	0,628	99	1,10		
12	19. Sept. 1927	0,60	0,458	83	1,29		
13	17. „ 1927	0,77	0,372	74	1,32	0,8	1,19
14	24. „ 1927	0,78	0,589	69	1,06		
15	30. „ 1927	1,05	0,605	89	1,26	1,05	1,17
16	1. Okt. 1927	1,04	0,605	92	1,08		
	$\lambda = 0.282\,\mu$, $p \cdot 10^5 = 0{,}992$						
17	29. Sept. 1927	0,08	0,558	53	1,47	0,08	1,57
18	29. „ 1927	0,08	0,473	53	1,46		
19	5. Okt. 1927	0,08	0,729	107	1,45		
20	5. „ 1927	0,08	0,892	118	1,56		
21	28. Sept. 1927	0,08	0,745	129	1,67		
22	28. „ 1927	0,08	0,814	129	1,79		
23	10. „ 1927	0,27	0,969	295	1,75		
24	9. „ 1927	0,30	0,760	260	1,64		
25	15. „ 1927	0,55	0,833	259	1,90		
26	4. Okt. 1927	0,74	0,923	110	1,70		
27	3. „ 1927	0,75	0,899	102	1,66		
28	4. „ 1927	0,77	1,06	104	1,78	0,8	1,77
29	14. Sept. 1927	0,81	0,814	242	2,00		
30	23. „ 1927	0,82	0,690	120	1,65		
31	23. „ 1927	0,84	0,473	127	1,74		
32	3. Dez. 1927	0,89	0,892	93	1,81		
33	21. Sept. 1927	1,16	0,551	126	2,09		

nimmt, aber etwas schneller als nach diesem Gesetz, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, in welcher φ aus dem Wert für $\lambda = 0{,}282\,\mu$ nach dem Gesetz 1 für kürzere Wellen berechnet ist.

Tabelle 2. $\varphi \cdot 10^5$.

$n = 0{,}08$				$n = 0{,}8$		
λ	0,207	0,222	0,282 μ	λ	0,222	0,282
$\varphi \cdot 10^5$ . . .	0,74	0,96	1,57	$\varphi \cdot 10^5$ . . .	1,19	1,77
$\varphi \cdot 10^5$ ber. .	1.15	1,23	—	$\varphi \cdot 10^5$ ber .	1.39	—

Endlich liegt φ zwischen p und $2p$, wo p die Zahl der beanspruchten Mol JH für eine absorbierte Grammkalorie.

§ 12. Diese Tatsachen erklären sich folgendermaßen: Wir nehmen ebenso wie für gasförmigen JH an, daß die bei der Absorption beanspruchten JH-Molekeln in J und H zerfallen. Würde weiter nichts erfolgen, so wäre $\varphi = p$. Es können aber ebenso wie bei gasförmigem JH die in Freiheit gesetzten H-Atome mit JH die Reaktion

$$H + JH = J + H_2 \qquad (8)$$

eingehen. Würden alle H-Atome so reagieren, so wäre $\varphi = 2p$. Nun ist die Zahl der Hexanmolekeln im Kubikzentimeter bei $n = 0{,}08$ 94-, bei $n = 0{,}8$ 8mal so groß als die Zahl der JH-Molekeln im Kubikzentimeter. Es treffen also die meisten H-Atome nach ihrer Entstehung

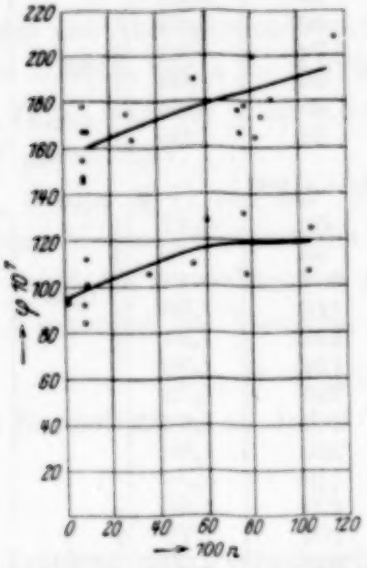


Fig. 2. φ als Funktion von n bei Hexanlösungen von JH für $\lambda = 0{,}222$ (unten) und $\lambda = 0{,}282$ (oben).

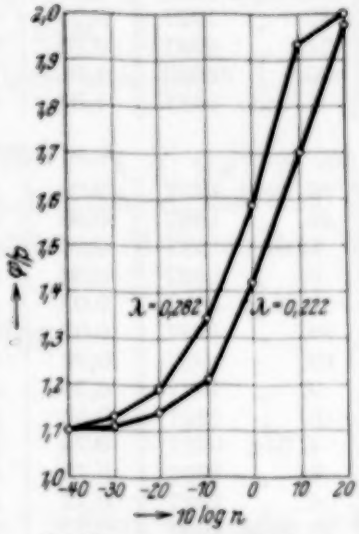


Fig. 3. φ/p als Funktion von n bei Hexanlösungen.

zuerst auf Hexanmolekeln, daher scheint es berechtigt anzunehmen, daß nicht alle H-Atome zu der Reaktion (8) gelangen, so daß φ zwischen p und $2p$ liegen wird, und zwar um so näher an $2p$, je größer die Normalität an JH.

Die Versuche lassen sich leidlich, bis auf 1 bis 10 %, darstellen durch die empirische Gleichung

$$\frac{\varphi}{p} = 2 - e^{-x \cdot \sqrt{n}}, \qquad (9)$$

wo x für $\lambda = 0{,}222$ und $0{,}282$ bzw. gleich $0{,}38$ und $0{,}89$ ist. Für $n = 0$ wird hiernach $\varphi = p$, für $n = \infty$ $\varphi = 2p$, in diesen beiden

Grenzfällen wäre das Gesetz 1 genau erfüllt. In der Fig. 3 ist nach (9) φ/p als Funktion von log n für $\lambda = 0{,}222$ und 0,282 aufgetragen. Bei kleinen und großen Werten von n laufen die Kurven zusammen, bei mittleren Werten von n ist φ/p für $\lambda = 0{,}282$ größer als für $\lambda = 0{,}222$, hier wächst also φ schneller mit wachsender Wellenlänge als nach dem Gesetz 1. Der Grund liegt möglicherweise darin, daß $\lambda = 0{,}222$ sehr viel stärker als 0,282 absorbiert wird, also die Dichte der H-Atome für 0,222 viel größer ist als für 0,282.

Lösungen von JH in Wasser.

§ 13. Die Absorption A_s (§ 6) in der Zelle von 2,3 cm Strahlenweg ist überall $= 1$ zu setzen.

Den Faktor $\alpha/(\alpha_0 + \alpha)$ (§ 7) betreffend ist der Absorptionskoeffizient für Wasser überall zu vernachlässigen. Bezüglich der Absorption des Jods sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Erster Fall. Die Absorption von JH und Jod, wenn beide zusammen vorhanden sind, ist die Summe der Absorptionen, welche JH und Jod, wenn einzeln vorhanden, hervorbringen. Dieses trifft zu für $\lambda = 0{,}222$, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, in welcher die α-Werte nach § 7 durch Absorptionsversuche mit $d = 0{,}0865$ cm gewonnen sind.

Tabelle 3. $\lambda = 0{,}222\,\mu$.

n_{JH}	n_J	α	$\alpha_J + \alpha_{JH}$	$\frac{\alpha_{JH}}{n_{JH}}$
0	0,000 85	6,58	—	—
0,0005	0	7,34	—	14 700
0,001	0	13,4	—	13 400
0,002	0	27,8	—	13 900
0,0005	0,000 85	12,9	13,9	Mittel 14 000
0,001	0.000 85	20,9	20,0	
0,002	0,000 85	31,5	34,4	

Der kleinste bei den photochemischen Versuchen vorkommende Wert von n_{JH} ist 0,8. Nimmt man nun das Beersche Gesetz, das sich nach Tabelle 3 bis hinauf zu 0,002 bestätigt, bis 0,8 als gültig an, so ist hierfür $\alpha_{JH} = 0{,}8 \cdot 14\,000 = 11\,200$. Der höchste vorkommende Wert von n_J ist 0,0037. Nach dem Beerschen Gesetz wäre hierfür $\alpha_J = 27{,}8\ 0{,}0037/0{,}002 = 53$, gegen α_{JH} gänzlich zu vernachlässigen. Es ist also hier überall $\alpha/(\alpha_0 + \alpha) = 1$ zu setzen. In der Tat zeigen die mit $\alpha_0 = 0$ berechneten Versuche keine Abhängigkeit vom Jodgehalt, wie

besonders aus der Vergleichung von Nr. 52 und 53, Tabelle 6, § 15 hervorgeht.

Ebenso ist es für $\lambda = 0{,}207$.

§ 14. Zweiter Fall. Anders verhält es sich nach Tabelle 4 für $\lambda = 0{,}282$.

Tabelle 4. $\lambda = 0{,}282$.

n_{JH}	n_J	α	$\alpha_J + \alpha_{JH}$
0	0,000 84	2,59	—
0,001	0	0,10	—
0,01	0	3,21	—
0,02	0	3,41	—
0,001	0,000 84	11,3	2,69
0,01	0,000 84	24,2	5,80
0,02	0,000 84	24,2	6,00

Hier ist die Absorption bei gleichzeitiger Gegenwart von JH und Jod 4- bis 5mal so groß als die Summe der Absorptionen, welche von JH und Jod, wenn einzeln gegenwärtig, hervorgebracht werden. Die

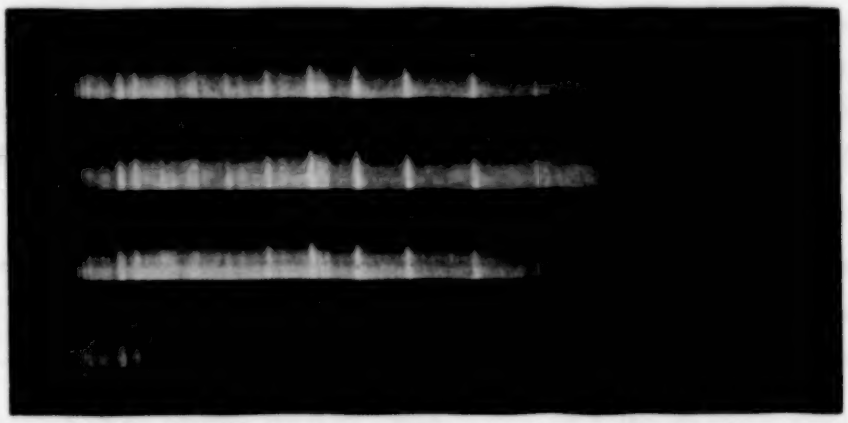


Fig. 4. Absorptionsspektren von Jod- und Jodwasserstofflösungen.

Ursache hiervon ist, daß, wenn man einer wässerigen Jodlösung JH hinzufügt, sich Trijodionen bilden*, von welchen nach diesen Versuchen sowie nach den Spektralaufnahmen Fig. 4 die Wellenlänge 0,282 viel stärker als von Jod absorbiert wird. Fig. 4 zeigt Absorptionsspektren wässeriger Lösungen, aufgenommen mit dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum als Strahlungsquelle, 2 von Jod allein, 3 von JH allein, 4 von dem Gemisch beider. In 4 treten zwei breite Absorptionsbanden von 0,27 bis 0,3 und 0,33 bis 0,36 auf, welche in 2 und 3 fehlen. 1 ist das Absorptionsspektrum einer Hexanlösung des Gemisches, hier fehlen jene Absorptionsbanden ebenfalls.

* R. Abeggs Handb. d. anorg. Chem. 4, 2. Abt., S. 425, 1913.

§ 15. Zur Bestimmung des Korrektionsfaktors $(\alpha_0 + \alpha)/\alpha$ mißt man $\alpha_1 = \alpha_{JH}$ für die fragliche Normalität n_{JH}, ferner $\alpha_2 = \alpha_{JH} + \alpha_J$, d. h. α nach Zufügen des bei den Versuchen vorhandenen Jods. Dann ist

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 \\ \alpha_0 + \alpha &= \alpha_2 \\ \frac{\alpha_0 + \alpha}{\alpha} &= \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \end{aligned} \qquad \text{und nach § 9} \qquad \varphi = \varphi^0 \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \qquad (10)$$

wo φ^0 den unkorrigierten, φ den für Jodabsorption korrigierten Wert bedeutet. Beispielsweise fand man für die Versuche Nr. 70 und 71, § 17, Tabelle 6:

Tabelle 5.

Nr.	$\bar{n} \cdot 10^5$	n_J	α_1	α_2	α_2/α_1	$\varphi^0 \cdot 10^5$	$\varphi \cdot 10^5$
70	0,264	0,000 256	9,14	16,8	1,84	0,264	0,486
71	1,16	0,001 12	9,14	42,7	4,68	0,095	0,445

Die Korrektur ist sehr bedeutend und bringt die für verschiedenen Jodgehalt sehr verschiedenen Werte von φ^0 zu genügender Übereinstimmung.

§ 16. Aus Nr. 58 und 59 sowie aus Nr. 61 und 62 der Tabelle 6, § 17 geht hervor, daß auch für $\lambda = 0{,}253$ φ^0 mit wachsendem Jodgehalt abnimmt, also der Jodgehalt die Absorption vergrößert. Indessen ist die Absorption für diese Wellenlänge so groß, daß sie selbst mit dem Strahlenweg $d = 0{,}01$ cm nicht bestimmbar war. Man könnte daran denken, aus Versuchen mit verschiedenem Jodgehalt auf den Jodgehalt Null zu extrapolieren. Jedoch führt dieses Verfahren bei $\lambda = 0{,}282$, wofür die Reduktion auf den Jodgehalt Null in korrekter Weise durch Absorptionsbestimmungen nach § 15 ausgeführt ist, nicht zu den richtigen Werten. Die Korrektion konnte daher für $\lambda = 0{,}253$ nicht angebracht werden.

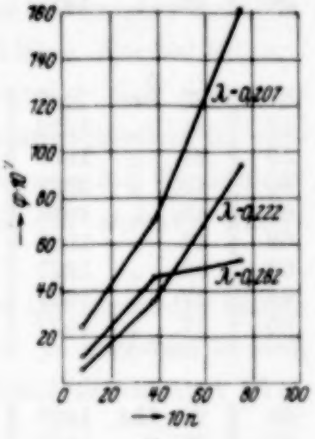


Fig. 5.
φ als Funktion von n bei wässrigen Lösungen von JH.

§ 17. Tabelle 6 enthält die Beobachtungen über die spezifische photochemische Wirkung φ für JH-Lösungen in Wasser. Unter φ^0 stehen die auf Jodabsorption nicht korrigierten Werte, für $\lambda = 0{,}207$ und 0,222 ist $\varphi = \varphi^0$ (§ 13).

Tabelle 7 gibt die Mittelwerte nach Tabelle 6. Die Wellenlänge 0,253 ist weggelassen, da die Korrektion wegen Jodabsorption fehlt.

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung.

Tabelle 6.

JH-Lösungen in Wasser. $\lambda = 0{,}207\,\mu$.

Nr.	Datum	n	$\bar{m} \cdot 10^5$	$E_{1,L} \cdot 10^5/A_g$	$\varphi^0 \cdot 10^5$	$\varphi \cdot 10^5$	$\overline{\varphi \cdot 10^5}$
34	7. Jan. 1928	0,01	0,008	26	—	0	
35	5. Nov. 1927	0,8	0,085	43	—	0,269	0,245
36	5. „ 1927	0,8	0,093	47	—	0,220	
37	4. „ 1927	3,75	0,256	43	—	0,698	0,699
38	4. „ 1927	3,75	0,349	42	—	0,700	
39	3. „ 1927	7,5	0,473	42	—	1,51	1,62
40	3. „ 1927	7,5	0,434	40	—	1,72	
	$\lambda = 0{,}222$						
41	7. Nov. 1927	0,01	—	73	—	0	
42	28. Okt. 1927	0,8	0,109	171	—	0,068	0,061
43	28. „ 1927	0,8	0,116	168	—	0,054	
44	20. „ 1927	3,75	0,721	104	—	0,432	
45	21. „ 1927	3,75	0,760	118	—	0,279	
46	24. „ 1927	3,75	0,450	129	—	0,387	
47	24. „ 1927	3,75	0,434	149	—	0,313	0,356
48	25. „ 1927	3,75	0,372	162	—	0,372	
49	25. „ 1927	3,75	0,388	162	—	0,351	
50	26. „ 1927	7,5	0,589	149	—	0,970	
51	26. „ 1927	7,5	0,574	153	—	0,912	
52	27. „ 1927	7,5	0,899	152	—	1,04	
53	27. „ 1927	7,5	3,775	157	—	1,05	0,943
54	11. Nov. 1927	7,5	0,791	190	—	0,869	
55	12. „ 1927	7,5	0,628	201	—	0,786	
56	12. „ 1927	7,5	0,558	54	—	0,981	
	$\lambda = 0{,}253$						
57	30. Dez. 1927	0,8	0,116	53	0,163	—	
58	31. „ 1927	0,8	0,124	50	0,172	—	
59	31. „ 1927	0,8	0,613	47	0,110	—	
60	15. „ 1927	3,75	0,256	54	0,479	—	
61	15. „ 1927	3,75	0,264	49	0,527	—	
62	16. „ 1927	3,75	2,705	53	0,341	—	
63	16. „ 1927	3,75	0,861	54	0,382	—	
64	17. „ 1927	7,5	0,612	61	1,06	—	
65	17. „ 1927	7,5	0,605	61	1,02	—	
	$\lambda = 0{,}282$						
66	29. Okt. 1927	0,8	0,132	193	0,040	0,125	0,113
67	29. „ 1927	0,8	0,124	190	0,034	0,101	
68	2. Nov. 1927	3,75	0,355	205	0,169	0,255	
69	2. „ 1927	3,75	0,403	207	0,200	0,450	
70	2. Dez. 1927	3,75	0,264	157	0,264	0,480	0,453
71	3. „ 1927	3,75	1,16	204	0,095	0,434	
72	5. „ 1927	3,75	1,44	208	0,099	0,544	
73	21. Okt. 1927	7,5	0,550	205	0,454	0,540	
74	1. Nov. 1927	7,5	0,570	207	0,508	0,610	
75	1. „ 1927	7,5	0,632	203	0,595	0,726	0,534
76	8. „ 1927	7,5	0,556	377	0,329	0,392	
77	8. „ 1927	7,5	0,682	372	0,430	0,533	
78	9. „ 1927	7,5	0,597	382	0,331	0,401	

Tabelle 7. $\varphi \cdot 10^5$.

n	$\lambda = 0{,}207$	$\lambda = 0{,}222$	$\lambda = 0{,}282$
0,8	0,245	0,061	0,713
3,75	0,699	0,356	0,453
7,5	1,612	0,943	0,534

§ 18. Wir vergleichen zunächst diese Ergebnisse mit anderen für wässerige Lösungen erhaltenen. Da die Wellenlängen in den verschiedenen Fällen sehr verschieden sind, so empfiehlt es sich, nicht φ, sondern φ/p = Zahl der zersetzten Molekeln/Zahl der absorbierten Quanten in Betracht zu ziehen. So gelangt man zu der Tabelle 8.

Tabelle 8. φ/p für JH-Lösungen in Wasser.

λ	0,207	0,222	0,282
$p \cdot 10^5$	0,729	0,782	0,992
$n = 0{,}8$	0,336	0,078	0,114
$n = 3{,}75$	0,959	0,455	0,457
$n = 7{,}5$	2,21	1,21	0,538

§ 19. Was erstens den Gang von φ/p mit der Wellenlänge anlangt so ergibt sich zwischen $\lambda = 0{,}222$ und 0,282 kein bestimmtes Resultat indem φ/p hier mit wachsender Wellenlänge für kleine Normalität zunimmt, für große Normalität abnimmt. Dagegen zeigt sich zwischen $\lambda = 0{,}222$ und 0,282 einerseits und $\lambda = 0{,}207$ andererseits überall, entgegen der Forderung des Äquivalentgesetzes, Abnahme von φ mit wachsender Wellenlänge. Das letztgenannte Verhalten zeigen alle anderen untersuchten wässerigen Lösungen.

Boll* untersuchte die Photolyse von wässerigen Lösungen der Chlorplatinsäuren $PtCl_m(OH)_{6-m}H_2$, wo $m = 1, 2 \ldots 6$, je nachdem es sich um Mono-, Di- ... Hexasäure handelt. Bei der Photolyse entsteht ClH. Es ergab sich:

Tabelle 9. Tetrasäure. n 10^{-4} Mol/Liter.

λ	0,238	0,256	0,310	0,546
$p \cdot 10^5$	0,838	0,894	1,092	1,923
φ/p	4,89	2,16	0,108	0,0034

* M. Boll, Ann. de phys. (9) **2**. 5 u. 226, 1914.

Vránek* fand für die photochemische Verwandlung von Kalium kobaltioxalat in Kaliumkobaltooxalat:

Tabelle 10. Kaliumkobaltioxalat.

λ	0,366	0,405	0,436
$p \cdot 10^5$	1,288	1,426	1,535
φ/p	1,49	0,883	0,577

E. Warburg fand (VIII, § 135, 1918) für die photochemische Bildung von Nitrit aus Nitrat:

Tabelle 11. KNO_3 $^1/_3$ n mit Zusatz von NaOH $^1/_{3000}$ n.

λ	0,207	0,253	0,282
p	0,729	0,782	0,992
φ/p	0,251	0,171	0,024

Dabei ist in den meisten Fällen (Tabelle 8, 9, 10) φ/p für längere Wellen kleiner, für kürzere größer als 1.

§ 20. Was ferner die Änderung von φ/p mit der Normalität anlangt, so zeigt sich im allgemeinen eine zum Teil sehr erhebliche Zunahme von φ/p mit wachsender Normalität. Für die JH-Lösungen geht dies aus Tabelle 8 hervor, für Chlorplatinsäure aus

Tabelle 12. Tetrasäure. $\lambda = 0{,}2836$.

$n\ 10^4$	0,2	0,5	0,75	1	1,6	2
φ/p	0,303	1,08	1,69	2,15	2,98	4,08

für Nitritbildung aus

Tabelle 13. $KNO_3 + {}^1/_{3000}$ n NaOH. $\lambda = 0{,}207$.

n (KNO_3)	$^1/_{300}$	$^1/_{30}$	$^1/_3$
φ/p	0,106	0,195	0,251

Nur bei der Photolyse von Kaliumkobaltioxalat zeigte sich φ/p von der Normalität unabhängig.

Im allgemeinen zeigen nach den § 18 bis 20 wässerige Lösungen von JH ähnliche Besonderheiten wie andere wässerige Lösungen.

* J. Vránek, ZS. f. Elektrochem. **23**, 336, 1917.

§ 21. Um die photochemische Wirkung auf Lösungen von J H in Hexan und in Wasser zu vergleichen, machen wir nach Tabelle 6, § 17 folgende Zusammenstellung:

Tabelle 14. $\varphi \cdot 10^5$, $\lambda = 0{,}222$.

n	Hexan	Wasser	Λ/Λ_∞
0,01	0,941	0	0,993
0,08	0,960	sehr klein	0,930
0,8	1,190	0,061	0,809
3,75	—	0,356	0,500
7,5	—	0,943	—

Erniedrigt man die Normalität des J H auf 0,01 Mol/Liter, so nimmt nach dieser Tabelle φ für Hexanlösungen nur wenig ab, wird aber für wässerige Lösungen gleich Null. In der Tat wurde für diese Normalität bei vollständiger Absorption der Strahlung in dem Versuch Nr. 34, Tab. 6 nach 30 Minuten, in dem Versuch Nr. 41 nach 15 Minuten dauernder Bestrahlung kein Jod gefunden. In der letzten Kolonne der Tabelle 14 sind nach Heydweiller* die Werte

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\left(\frac{\text{Äquivalentleitvermögen}}{\text{Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung}}\right)$$

für 18° angegeben. Für $n = 0{,}01$ ist Λ/Λ_∞ so nahe gleich 1, daß die elektrolytische Dissoziation des J H als vollständig anzusehen ist. Es folgt daraus, daß die absorbierte Strahlung aus Jodionen kein Jod bildet. Das elektrische Leitungsvermögen der Hexanlösungen ist so klein, daß die Dissoziation des J H in ihnen gänzlich vernachlässigt werden kann.

§ 22. J H-Lösungen in Wasser gehören zu den sogenannten starken Elektrolyten, über deren Verhalten bei größeren Konzentrationen zurzeit verschiedene Ansichten herrschen. Die Zunahme der photochemischen Wirkung mit wachsender Konzentration hätten diejenigen Autoren, nach welchen die starken Elektrolyte stets vollständig dissoziiert sind, nach ihren Anschauungen zu erklären. Wir nehmen vorläufig an, daß bei höheren Konzentrationen teilweise Assoziation stattfindet und daß der undissoziierte J H der wahre Photolyt ist, welcher bei zunehmender Verdünnung mehr und mehr dissoziiert, wobei mehr und mehr von der absorbierten Strahlung der photochemischen Wirkung verloren geht. Die

* A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4) **37**, 743, 1912.

in der Tabelle 6 angegebenen Werte von φ, bei denen die ganze Absorption der Strahlung als photochemisch wirksam in Rechnung gesetzt ist, sind also nur scheinbare Werte, die wahren Werte sind, besonders bei kleinen Normalitäten, bedeutend größer, die starke Abnahme der scheinbaren φ-Werte rührt von der elektrolytischen Dissoziation her, die auch für die Photolyse der Chlorplatinsäuren und die photochemische Nitritbildung in Betracht zu ziehen wäre. Wenn dagegen Vránek für Kaliumkobaltioxalat φ unabhängig von der Normalität findet, so zeigt dies, daß hier die Strahlung auf das dissoziierte und undissoziierte in gleicher Weise wirkt und daß die von ihm beobachteten φ-Werte die wahren sind. Nach ihm ist das Kobalt im Kobaltioxalat komplex gebunden und bilden sich keine Kobaltionen.

§ 23. Die scheinbaren φ-Werte zeigen nach § 19 im allgemeinen einen Gang mit der Wellenlänge entgegengesetzt dem vom Äquivalentgesetz geforderten; wie sich die wahren φ-Werte in dieser Beziehung verhalten, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. Für Kaliumkobaltioxalat zeigen indessen die wahren φ-Werte nach Tabelle 10 in sehr ausgesprochener Weise jenen Gang, es ist daher wahrscheinlich, daß dies für andere wässerige Lösungen, insbesondere für J H-Lösungen, ebenfalls für die wahren φ-Werte gelten wird. Hier hinge also die photochemische Wirkung nicht nur von der Zahl, sondern auch von der Größe der absorbierten Quanten ab, welche bei den Hexanlösungen, indem diese sich dem Äquivalentgesetz fügen, keine Rolle spielt. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens wird man in dem verschiedenen Zustand der gelösten Substanz in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen zu suchen haben, wofür Untersuchungen von Hantzsch und Vagt* auf Grund von Verteilungsversuchen vorliegen. Nichtgültigkeit des Verteilungssatzes zwischen wässerigen und nichtwässerigen Lösungen zeigt nach diesen Autoren Zustandsänderung des gelösten Stoffes im Wasser, nämlich Hydratbildung an; in der Tat ist solche für J H aus anderen Umständen erschlossen worden**. Ferner absorbiert nach Waentig*** die blaue Lösung des Jods in Hexan ähnlich wie gasförmiges Jod, wonach das Jod keine Verbindung mit dem Hexan einzugehen scheint. Sofern sich J H-Lösungen in Hexan ebenso verhalten, wäre also als Ursache des verschiedenen photochemischen Verhaltens wässeriger und Hexanlösungen

* A. Hantzsch und A. Vagt, ZS. f. phys. Chem. **38**, 711, 1901.
** R. Abeggs Handb. d. anorg. Chem., l. c. S. 420.
*** P. Waentig, ZS. f. phys. Chem. **68**, 569, 1910.

von JH anzusehen, daß im Wasser der JH zum Teil als Hydrat, im Hexan mehr im freien Zustand vorhanden ist.

§ 24. Nach § 19 und 20 zeigen wässerige Lösungen mehrfach für längere Wellen viel kleinere, für kürzere Wellen, besonders bei höheren Normalitäten, bedeutend größere Werte von φ, als nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist (z. B. Tabelle 9 und 12). Für eine gewisse Wellenlänge und Normalität wird sich daher φ dem Äquivalentgesetz entsprechend verhalten und es kann so den Anschein gewinnen, als ob das Gesetz erfüllt ist, obgleich dies keineswegs der Fall ist.

Speziell bei JH-Lösungen in Wasser ist der scheinbare Wert von φ/p nach Tabelle 8 für $\lambda = 0{,}207$ und $n = 7{,}5$ größer als 2, also größer, als nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist, in noch höherem Maße gilt dies für den wahren Wert. Es ist nun möglich, daß eine beanspruchte Molekel JH nicht unmittelbar zerfällt, sondern, mit einer nicht beanspruchten zusammenstoßend, die Reaktion

$$2\,JH = J_2 + H_2 \qquad (11)$$

hervorbringt, welche auf Mol bezogen nur 2830 gcal benötigt, während in dem Quantum von $\lambda = 0{,}207\,\mu$ 137 200 gcal pro Mol zur Verfügung stehen. Es ist daher energetisch möglich, daß ein solches Quantum die Reaktion (11) mehrmals hervorbringt, wobei φ/p größer als 2 werden kann. Besonders bei der hohen Normalität von 7,5, welche einem Gasdruck von $24 \cdot 7{,}5 = 180$ Atmosphären bei 18° entspricht, könnte dergleichen vorkommen. JH-Lösungen in Hexan lassen sich nicht auf so hohe Normalitäten bringen.

§ 25. Zusammenfassung. Jodwasserstofflösungen in Hexan folgen dem Einsteinschen Äquivalentgesetz, für wässerige Jodwasserstofflösungen nimmt die spezifische photochemische Wirkung φ (Mol JH zersetzt durch eine absorbierte gcal) 1. entgegen dem Äquivalentgesetz mit wachsender Wellenlänge ab, 2. mit abnehmender Normalität stark ab.

Ebenso verhalten sich im allgemeinen andere wässerige Lösungen.

Die Ursache von 2. ist die elektrolytische Dissoziation der wässerigen Lösung. Erniedrigt man die Normalität auf 0,01 Mol/liter, so nimmt φ für Hexanlösungen nur wenig ab, verschwindet aber für wässerige Lösungen. Da in diesen bei Normalität 0,01 JH vollständig dissoziiert ist, so folgt, daß aus Jodionen durch Bestrahlung kein Jod gebildet wird. Das Verhalten bei höherer Normalität erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß auch der starke Elektrolyt JH in wässeriger Lösung teil-

weise assoziiert ist und daß der undissoziierte JH der wahre Photolyt ist, wobei der von dem dissoziierten JH absorbierte Anteil der Strahlung der photochemischen Wirkung verloren geht. Die wahren φ-Werte sind demnach, besonders bei kleiner Normalität, erheblich größer als die, welche man unter der Annahme berechnet, daß die ganze von JH absorbierte Strahlung photochemisch wirkt.

1. bleibt wahrscheinlich auch für die wahren φ-Werte bestehen, die Ursache mag sein, daß JH mit Hexan keine Verbindung eingeht, mit Wasser aber ein Hydrat bildet.

Dem Elektrophysikausschuß danken wir für die zu der vorstehenden Arbeit gewährte Beihilfe.

Mechanische Schwingungen piezoelektrisch angeregter Quarze*.

Von **Richard Wachsmuth** und **Hermann Auer** in Frankfurt a. M.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1928.)

Es werden einige Versuche mit Quarzstäben und Quarzplatten beschrieben, die durch einen ungedämpften elektrischen Schwingungskreis piezoelektrisch zu Grund- oder Oberschwingungen angeregt wurden. Insbesondere wurde die bei Dickenschwingung einer Platte auftretende kräftige Luftströmung studiert.

Es ist schon mehrfach in dieser Zeitschrift** über die von Cady*** entdeckten Schwingungen elektrisch angeregter Piezokristalle geschrieben worden. Wir haben Grundschwingungen und Oberschwingungen von Stäben und Platten aus Quarz untersucht und einige Einzelheiten von Interesse dabei beobachtet.

Als Erreger diente der übliche ungedämpfte Schwingungskreis**** mit einer $^1/_2$-kW-Röhre RS 13a von Telefunken; die Anodenspannung von 3000 Volt wurde durch Umformung von 240 Volt Wechselstrom und Gleichrichtung mit Neongleichrichter erzeugt. Parallel zu dem Drehkondensator des Schwingungskreises lagen die Zuführungen zu den Quarzplatten.

Die ersten Versuche wurden in Giebes Anordnung gemacht. Quarzstäbe von 8 bis 10 cm Länge und 2 bis 8 mm Breite und Höhe, die $\perp$ zur optischen und $\perp$ zu einer elektrischen Achse geschnitten waren (Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg), lagen auf einer streifenförmigen Elektrode auf, die zweite Elektrode befand sich in kleinem Abstand oder auch direkt berührend darüber. In luftverdünntem Raum zeigten sich bei Abstimmung auf Resonanz mit der mechanischen Grundschwingung oder den Oberschwingungen des Quarzstabes die bekannten Leuchterscheinungen.

In freier Luft läßt sich die Resonanz des Quarzstabes auch nach dem schon von Biot für schwingende Stäbe angegebenen Verfahren nachweisen, indem man einen polarisierten Lichtstrahl durch den Quarzstab in Richtung seiner optischen Achse hindurch schickt. An den

---

* Vorgetragen am 29. Januar 1927 in der Sitzung des Gauvereins Hessen der Deutschen Phys. Gesellschaft.

** Z. B. E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

*** W. G. Cady, Proc. Inst. Rad. Eng. **10**, 83, 1922.

**** Für mehrere der benutzten Apparate sind wir der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik zu Dank verpflichtet.

Knotenstellen tritt Aufhellung ein. Auch hier ist die Resonanz äußerst scharf. Man hat bei Quarz den Vorteil, daß man durch Drehung von Polarisator und Analysator die günstigste Farbe (Lavendelblau) aussuchen kann. Allerdings besteht die Gefahr, daß bei starker Erregung der Quarz zerspringt.

Besonders gut gelang es, die Schwingungen einer Quarzplatte durch aufgestreutes Lykopodiumpulver nachzuweisen. Wir verwendeten zumeist eine Platte von $100 \times 30 \times 4$ mm. Dabei dienten als Elektroden einfach zwei kleine Metallscheibchen, die die Platte nur eben berührten. Bei den

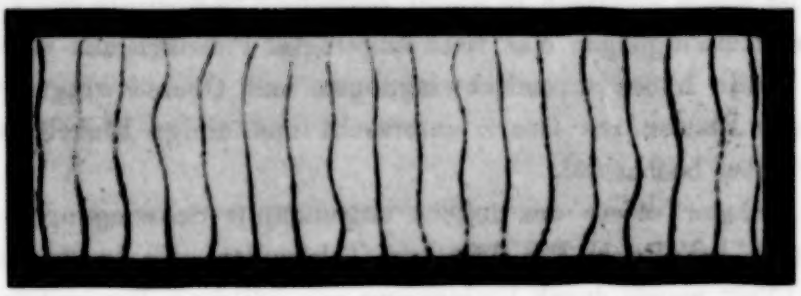


Fig. 1.

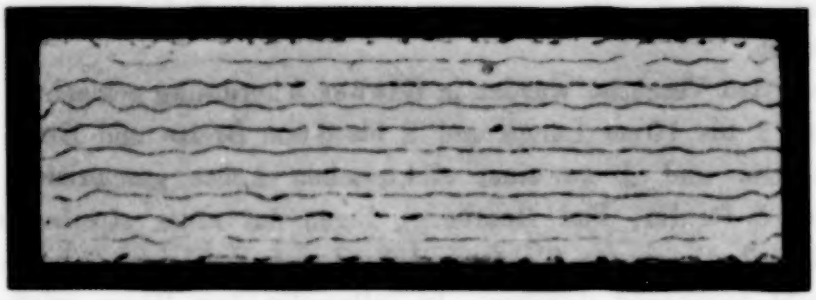


Fig. 2.

Resonanzfrequenzen der hohen Obertöne bilden sich auf der Quarzplatte in den Knoten der stehenden Wellen scharf gezeichnete Staublinien, die mit jeder noch so kleinen Verstellung des Drehkondensators sich ändern (vgl. Fig. 1 und 2).

So kann man die Quarzplatte nach Breite und Länge zu den verschiedenen Teilschwingungen anregen und aus der Zahl der gefundenen Knotenlinien die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elastischen Welle in Quarz errechnen, wenn die Frequenz der elektrischen Erregung bekannt ist.

In der nachfolgenden Tabelle stehen nebeneinander die Größen der erregenden elektrischen Welle und der von ihr erzwungenen elastischen Welle im Quarz. λ und n gibt Wellenlänge und Frequenz der elektrischen

Schwingung an, k die Anzahl der sichtbar gemachten Knotenlinien auf dem Quarz. Durch Division der Länge des Quarzes durch die Anzahl der Knoten errechneten wir die halbe und hieraus die ganze Länge l der elastischen Welle im Quarz. Die Ungenauigkeit, welche dadurch entsteht, daß die äußersten Knotenlinien um weniger als $^1/_4\,\lambda$ vom Rand abstehen, ist durch eine besondere Korrektur berücksichtigt.

Erregende elektrische Welle		Elastische Welle im Quarz			Bemerkungen
λ	n	k	l	$v = n \cdot l$	
1510 m	199 KH	18	1,133 cm	2255	Quarzplatte von 10 cm Länge
1350	222	19	1,071	2380	
1260	238	20	1,019	2420	
1175	255	21	0,967	2465	
1020	294	23	0,884	2600	
920	326	25	0,812	2650	
840	357	27	0,750	2683	
780	385	29	0,699	2695	
1450	207	8	1,085	2250	Quarzplatte von 4,14 cm Länge
1190	252	9	0,959	2430	
1020	294	10	0,861	2540	
895	335	11	0,776	2600	
800	375	12	0,712	2670	
725	414	13	0,659	2725	

Fig. 3 gibt den Zusammenhang zwischen der Zahl der Knoten auf der Quarzplatte und der erregenden elektrischen Wellenlänge für eine Platte von 10 cm Länge.

Durch Multiplikation der erregenden Frequenz n mit der Wellenlänge l im Quarz ergibt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die in der vorletzten Spalte der Tabelle aufgeführt und durch die obere Kurve der Fig. 5 wiedergegeben ist. Sie stimmt der Größe nach mit dem schon von Langevin angegebenen Werte von etwa $25 \cdot 10^4$ cm/sec überein, im einzelnen zeigt sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der anregenden Frequenz*.

Es blieb festzustellen, ob der gefundene Kurvenverlauf auf eine tatsächliche Dispersion der elastischen Wellen im Quarz zurückzuführen oder durch systematische Abweichungen vorgetäuscht war, die etwa von der Anwendung zu einfacher Formeln bei den hohen Teilschwingungen der Quarzplatte herrühren konnten. Zu diesem Zweck wurde eine kleinere Platte von 4,14 cm Länge bei im übrigen gleichen Dimensionen und

* Auch Wood hat in seiner jüngsten Veröffentlichung [Phil. Mag. (7) 4, 417, 1927] eine solche beobachtet.

Schwingungsrichtungen wie die erste Platte untersucht. Der Zusammenhang zwischen Knotenzahl und erregender elektrischer Wellenlänge für diese kürzere Platte ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die zweite (gestrichelte)

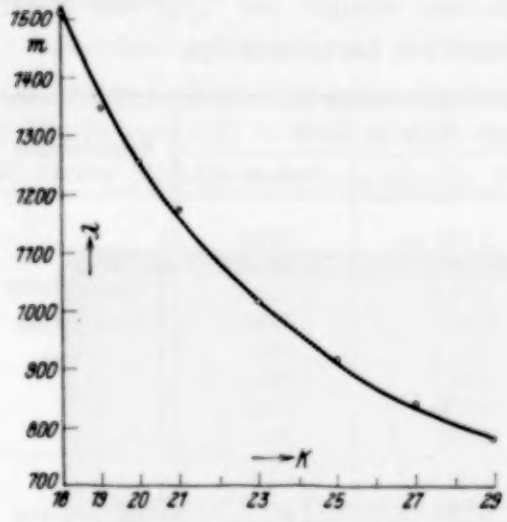


Fig. 3.

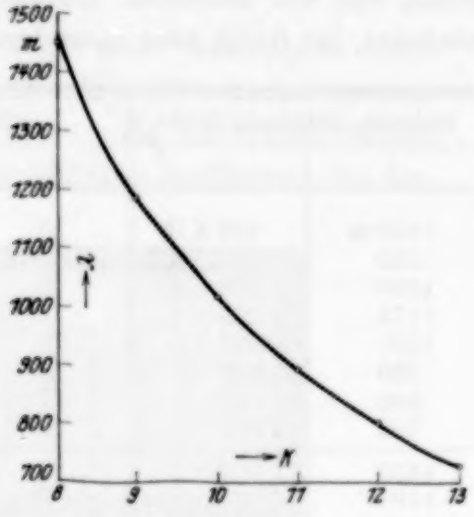


Fig. 4.

Kurve von Fig. 5 zeigt, daß die Werte der Fortpflanzungsgeschwindigkeit für beide Plattenlängen nahezu zusammenfallen, obwohl die kleinere Platte auf viel niedrigere Oberschwingungen beansprucht war. Die neben den einzelnen Kurvenpunkten stehenden Zahlen geben die Nummern der betreffenden Teilschwingung an.

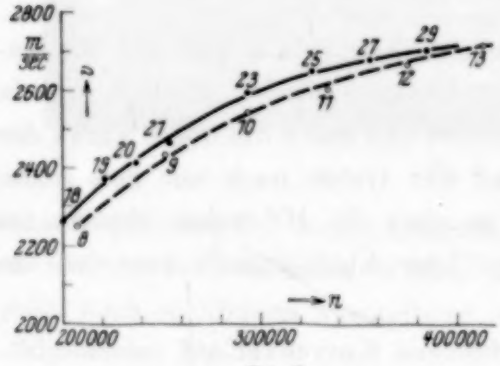


Fig. 5.

Die Dicke der beiden Platten ist die gleiche. Es bleibt daher die von uns bisher noch nicht nachgeprüfte Möglichkeit offen, daß die Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch das Verhältnis von Wellenlänge im Quarz zur Dicke der Platte bedingt wird.

Wir sind dabei, die Kurve über den verhältnismäßig engen Bereich von Fig. 5 hinaus zu untersuchen.

Die Staubfiguren werden am saubersten, wenn man die der betreffenden Schwingungsfigur entsprechende Anregungsfrequenz durch Vorversuch genau einstellt, die Platte gründlich reinigt, sorgfältig und gleichmäßig bestäubt und dann erst den Oszillator 2 bis 3 sec einschaltet. Die

Knotenlinien zeigen kleine, symmetrische Abweichungen von geraden Linien, die auf Eigentümlichkeiten des Kristallgefüges zurückzuführen sind.

Bei bestimmten Frequenzen zeigt sich eine Strömung des Pulvers in ganz bestimmten Bahnen, oft auch einzelne Wirbelbewegungen mit vertikaler Achse. Die Bewegungen sind offenbar die von Savart bereits 1827 aufgefundenen Staubwirbel (Fig. 6)*.

Die dritte Eigenschwingung der Quarzplatte, ihre Dickenschwingung, ist am intensivsten. In der Nähe der Resonanzfrequenz treten auf der

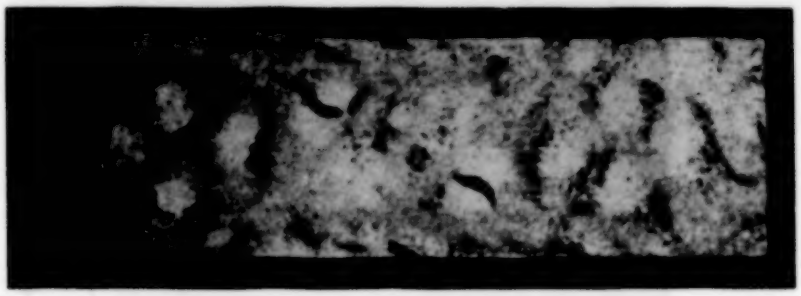


Fig. 6.

Platte lebhafte Savart-Wirbel hervor. Regt man genau in Resonanz an (bei unserer Platte durch Erregung mit etwa 440 m elektrischer Wellenlänge), so wird das Lykopodiumpulver 40 bis 50 cm emporgeschleudert, eine Höhe, die die Dicke der Platte um mehr als das Hundertfache übertrifft (Fig. 7).

Das Entstehen dieser Sprüherscheinung kann zum Teil als Ladungserscheinung, elektrostatische Abstoßung, erklärt werden. Daß dies nicht die einzige Ursache ist, zeigt folgender Versuch: Mehrere Zentimeter über der horizontal gelagerten Platte wurde ein geerdetes Drahtsieb angebracht. Hatte man vorher Lykopodiumpulver auf das Sieb gestreut, so wurde es bei Resonanz hochgeschleudert, sofern die Maschen weit genug waren, um den Luftstrom hindurch zu lassen. Die wesentliche Ursache ist also eine durch die schnelle mechanische Schwingung der Platte gleichgerichtete Luftströmung.

Daß aber auch die elektrische Abstoßung, vielleicht verbunden mit einer mechanischen Fortschleuderung, von Wirkung ist, zeigen Versuche im Hochvakuum. Es war nötig, die Verdünnung bis zum Aussetzen der Entladung (10^{-5} mm Hg) zu treiben, da bei Kathodenstrahlvakuum die

* Vgl. Franz Melde, Akustik, S. 206, Leipzig 1883, wo auch die Faradayschen Bewegungskurven beschrieben sind, die auch auf unseren Platten sich zeigten.

starke Erwärmung, welche durch die große Stromdichte hervorgerufen wird, die Platte gefährdet. Bei Einstellung der Resonanzfrequenz wird das Pulver zwar gleichfalls augenblicklich von der Platte geschleudert, aber nicht mehr in einem senkrechten Strahl.

Anders in Luft. Hier handelt es sich wirklich um eine Strömung, denn man konnte sie schwächen, indem man die seitliche Luftzufuhr durch

Fig. 7.

einen Ring, etwa einen um die Platte gelegten Papierstreifen, abschirmte. Ferner ließ sich zeigen, daß seitlich zugebrachter Rauch angesaugt wurde und den vertikalen Strömungslinien folgte.

Man stellte nun eine Quarzplatte von 45 × 30 × 4 mm auf die Kante bzw. hängte man sie an Seidenfäden auf, so daß die Luft von allen Seiten frei zutreten konnte. Der Luftstrahl verlief nunmehr wagrecht. Um den Druck zu messen, wurde dem Strahl eine Celluloidhalbkugel mit ihrer Hohlseite gegenübergestellt. Mit Hilfe einer geeigneten, empfindlichen Wageanordnung bestimmten wir einen Gesamtdruck des Luftstrahles von etwa einem halben Gramm. Die Wirkung ist natürlich stark abhängig von der angelegten Spannung. Die Grenze wird durch das Zersplittern der Quarzplatte bei erhöhter Schwingungsenergie gegeben.

Es handelt sich also bei der zu ihrer Dickenschwingung angeregten Quarzplatte um die mechanische Erzeugung eines senkrecht zur Platte, also in der Schwingungsrichtung, auftretenden starken Luftstromes, eine Erscheinung, die in der Hydrodynamik schnell oszillierender Bewegungen bekannt ist. Die schwingende Quarzplatte saugt in der einen Schwingungsphase Luft von allen Seiten an, während sie in der anderen Phase die Luft nur nach einer Richtung hin beschleunigt.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut.

Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes.

Von **Peter Pringsheim** und **A. Terenin** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1928.)

In einem Quarzrohr, das durch einen Hg-Barometerverschluß von der Pumpe abgesperrt werden kann, wird durch das Licht einer ungekühlten Hg-Bogenlampe bzw. eines Al-Funkens Fluoreszenz erregt, die in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen photometriert wird. Die Fluoreszenzhelligkeit ist bei Erregung mit dem Hg-Bogen nicht eine quadratische Funktion der Primärintensität; sie nimmt mit wachsender Hg-Dampfdichte erst sehr stark, dann langsamer zu; bei kleiner Hg-Dampfdichte wird sie durch Zusatz indifferenter Gase bedeutend verstärkt, während bei großen Dampfdichten ein solcher Effekt nicht mehr beobachtet wird; durch Zusatz von H_2 oder O_2 wird sie dagegen geschwächt — schon 10^{-4} mm genügen zur fast vollständigen Auslöschung; aus dem Halbwertdruck des Wasserstoffs von $3 \cdot 10^{-5}$ mm berechnet sich in Übereinstimmung mit anderweitigen Beobachtungen eine mittlere Leuchtdauer von der Größenordnung 10^{-3} sec. Parallel mit der sichtbaren Fluoreszenz verläuft auch die sie begleitende Emission der Linie 2537 Å. Nach diesen Beobachtungen läßt sich die von Wood gefundene Verstärkung der Quecksilberfluoreszenz in überdestillierendem Quecksilberdampf als durch eine Art von Pumpeffekt verursacht erklären. Zum Schluß werden einige Überlegungen über den vermutlichen Mechanismus der Erregung und Emission für die Hg-Fluoreszenz mitgeteilt.

Obwohl über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes seit ihrer Entdeckung durch Hartley eine recht beträchtliche Reihe von Publikationen erschienen ist, läßt sich doch nicht sagen, daß die mit ihr zusammenhängenden Probleme auch nur einigermaßen vollständig gelöst wären. Nicht allein ist die Frage nach dem Mechanismus der Erregung und Emission dieser Fluoreszenz über den Zustand mehr oder minder einseitiger* Hypothesen kaum hinaus — nur darüber, daß die Emission der Banden einem mehratomigen Hg-Molekül zuzuschreiben ist, sind sich so ziemlich alle Autoren einig —, sondern auch innerhalb der mitgeteilten Phänomene sind derartige Widersprüche in der Literatur vorhanden, daß sie fast unvereinbar scheinen, ohne daß man doch irgendwelche Gründe fände, die Resultate des einen oder anderen Beobachters als objektiv unrichtig zurückzuweisen. Nur sind eben offenbar jeweils unkontrollierbare oder doch unkontrollierte Versuchsbedingungen mit im

* Eine solche Einseitigkeit sehen wir etwa darin, daß z. B. die von Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927 gegebene Deutung wohl imstande ist, für seine eigenen Beobachtungen eine theoretische Erklärung zu geben, die gleich weiter unten zu erwähnenden Beobachtungen Woods und van der Lingens aber gar nicht berücksichtigt.

Spiel gewesen, die unter Umständen bei angeblich identischer Wiederholung eines Versuchs zu ganz verschiedenen Ergebnissen führten.

Zur Erregung der Fluoreszenz dienten bei den Untersuchungen der einzelnen Autoren Lichtquellen, die ganz ungleiche primäre Vorgänge auslösen müssen. Wood und van der Lingen* haben wohl festgestellt, welchen Einfluß die Wellenlänge des Primärlichtes auf die Intensitätsverteilung im Bandenspektrum ausübt; ebenso hat Phillips** auf die Wirkung verschiedener Lichtquellen auf den Verlauf des Nachleuchtens hingewiesen, doch ist bei der Diskussion aller anderen hier interessierenden Fragen die mögliche Bedeutung der ungleichartigen Erregungsmechanismen nie ausdrücklich in Betracht gezogen worden. Die von uns verwandten Lichtquellen waren: 1. eine mit Wasser gekühlte Hg-Bogenlampe mit Magnetfeld zum Andrücken der Entladung an die vordere Lampenwand. 2. Eine normale Heraeussche 220-Volt-Quecksilberlampe, die mit 2,7 Amp. bei 53 Volt Klemmspannung betrieben wurde; eine Aufnahme ihres Spektrums mit einem Quarzspektrographen zeigte die Linie 2536,7 deutlich selbstumgekehrt. Das Gebiet, in dem praktisch vollkommene Umkehr herrscht, hat eine Breite von etwa 0,1 Å, der Abstand zwischen den Stellen maximaler Intensität in den stehengebliebenen Rändern der Linie beträgt etwa 0,28 Å; an den langwelligeren Rand schließt sich ziemlich kräftig die bekannte kontinuierliche Bande an, die kein ausgesprochenes Maximum erkennen läßt. Während der wassergekühlte Bogen in einer Hg-Resonanzlampe so kräftige Resonanz erregte, daß man von der Sekundäremission nach einer Sekunde auf der photographischen Platte eine tiefe Schwärzung erhielt, war auch nach halbstündiger Exposition auf der Platte keine Spur von Resonanzstrahlung zu erkennen, wenn die heiße Lampe als primäre Lichtquelle diente. — 3. Eine Heraeussche Hg-Punktlampe. Bei einer Stromstärke von 2,7 Amp. und 16 Volt Klemmspannung erscheint in ihrem Spektrum die Linie 2537 Å auf einem kontinuierlichen Grunde vollkommen umgekehrt, auch die Bande bei 2540 Å zeigt deutliche Selbstumkehr. Die Punktlampe ruft im Hg-Dampf weder Resonanzstrahlung noch irgendwelche Art von Bandenfluoreszenz hervor und scheidet daher für weitere Beobachtungen aus. Im übrigen nimmt auch die Fluoreszenzerregungsfähigkeit der 220-Voltlampe bei wachsender Belastung allmählich ab. — 4. Ein Aluminiumfunke, von einem Hochspannungstransformator mit parallel geschalteten

---

* Astrophys. Journ. **54**, 149, 1921.

** Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 39, 1913.

Leydener Flaschen zwischen zwei Aluminiumdrähten erzeugt: im allgemeinen wurde die gesamte Strahlung des Funkens verwandt, doch überzeugten wir uns, daß bei spektraler Zerlegung praktisch nur das kräftige Dublett 1854 — 1862 Å für die Fluoreszenzerregung im Hg-Dampf in Betracht kommt*, während die auch recht intensiven Aluminiumlinien bei 1935 und 1990 Å keine merkliche Fluoreszenz verursachen.

In der Hauptsache beschränkten wir uns auf die subjektive Beobachtung der sichtbaren blaugrünen Bandenfluoreszenz, nur in wenigen Fällen wurden durch Verwendung eines kleinen lichtstarken Spektrographen die ultravioletten Banden und insbesondere die Linie 2537 Å mit in die Untersuchung einbezogen. Bei all unseren Versuchen im ruhenden oder schwach strömenden Quecksilberdampf wurde bei Dampfdrucken, bei denen die sichtbare Fluoreszenz als scharf begrenztes Volumenleuchten gut wahrnehmbar war, die von der gekühlten Lampe eingestrahlte Resonanzlinie in so kurzen Schichtdicken absorbiert, daß die von ihr erzeugte Fluoreszenz nur wenig in den Beobachtungsraum eindrang und daher wegen der unvermeidlichen Zerstreuung des Primärlichtes am Eintrittsfenster nur wenig zu quantitativer Messung geeignet war; das leuchtende Volumen war dabei nach allen Richtungen sehr unscharf begrenzt, was auf sekundäre bzw. tertiäre Erregung schließen läßt. Sichtbare Fluoressenz bei Erregung mit der gekühlten Hg-Lampe bis herab zu den niedrigen der Zimmertemperatur entsprechenden Hg-Dampfdrucken zu verfolgen, wie das von Meyer angegeben wird, ist uns unter keinerlei Versuchsbedingungen gelungen**. Demgemäß beziehen sich die im folgenden mitzuteilenden Beobachtungen fast ausschließlich auf die Erregung mit dem heißen Quecksilberbogen und mit dem Aluminiumfunken.

Die von diesen beiden Lichtquellen gelieferte Primärstrahlung wird nicht von den normalen Quecksilberatomen, sondern nur von irgendwelchen Molekülen im Dampf absorbiert; die in einem solchen Elementarprozeß

---

* Und zwar von diesem Dublett zum mindesten bei nicht sehr hohen Hg-Dampfdrucken fast nur die kurzwelligere Komponente, da diese unter solchen Bedingungen fast allein im Dampf absorbiert wird; vgl. A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

** E. Meyer, ZS. f. Phys. **37**, 639, 1926. Es soll mit der obigen Bemerkung wiederum nicht an der Realität der von Meyer mitgeteilten Beobachtung gezweifelt werden; im Gegenteil hat sogar der eine von uns die gleiche Erscheinung auch einmal beobachtet, jedoch unter relativ unsauberen und undefinierten Bedingungen; alle Versuche, die Beobachtung unter eindeutigen Voraussetzungen zu wiederholen, führten zu negativen Ergebnissen. Vgl. hierzu auch noch die Fußnote (*) auf S. 339.

dem Molekül zugeführte Energie ist jedoch bei Verwendung des Funkens bedeutend größer ($\sim$ 6,7 Volt) als bei Verwendung der Hg-Lampe ($\sim$ 4,9 Volt), und da beidemal der gleiche Emissionsprozeß auftritt, so muß entweder die bei Einstrahlung der kurzwelligeren Linie aufgenommene Energie vorher teilweise auf andere Weise verausgabt werden, oder es bedarf zur Erreichung des Erregungszustandes, von dem die Emission der grünen Bande ihren Ausgang nimmt, der Zusammenwirkung von zwei Quanten des Spektralbereiches 2537, etwa durch Vermittlung eines Zusammenstoßes zwischen zwei primär angeregten Molekülen oder durch zweistufige Erregung eines Moleküls. Dies würde aber eine quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von der Intensität der Primärstrahlung zur Bedingung haben, deren Nichtvorhandensein wir durch ein einfaches Experiment nachzuweisen vermochten: mit Hilfe der im folgenden noch zu beschreibenden Photometereinrichtung ließ sich zeigen, daß die Fluoreszenzhelligkeit durch eine Siebblende genau im selben Verhältnis geschwächt wurde, gleichviel ob man die Blende in den Gang des Primärstrahles oder in den des Fluoreszenzlichtes einschaltete. Es bleibt also nur die erste oben angedeutete Eventualität für den Erregungsmechanismus möglich.

Neben der Natur des Primärlichtes ist das Auftreten der Quecksilberbandenfluoreszenz nach den bisherigen Angaben noch stark abhängig nicht nur vom absoluten Hg-Dampfdruck, sondern von relativ sehr unbedeutenden Druckgefällen im Beobachtungsraum, ferner auch von der Zumischung fremder Gase, wobei die Frage offen bleibt, ob hierdurch eine direkte Wirkung auf die Fluoreszenz ausgeübt oder nur im destillierenden Dampfstrahl die Strömungsgeschwindigkeit herabgesetzt und so der Dampfdruck des Quecksilbers in der Nachbarschaft des Bodenkörpers vermehrt wird.

Um wenigstens einen Teil dieser Fragen zu beantworten, verwandten wir eine Apparatur, die in Fig. 1 skizziert ist. R ist ein zylindrisches Quarzrohr von 10 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das an seinen Enden durch die angeschmolzenen planparallelen Platten a und b verschlossen ist; die Verbindung zur Hochvakuumpumpe konnte durch Hebung des Hg-Niveaus in einem U-Rohre (im folgenden kurz mit U bezeichnet) abgesperrt werden. Beim Öffnen dieses Verschlusses wurde das Quecksilber bis zum oberen Rande der Kugel K gesenkt, so daß sich — da die ganze Anordnung, wie in der Figur angedeutet, sich im Inneren eines elektrisch heizbaren Ofens befand — die Temperatur des an das Vakuum angrenzenden Quecksilbers beim Öffnen und Schließen nicht merklich veränderte. Das abdestillierende Quecksilber floß zum größten Teil durch

die schräg nach oben verlaufende, zur Pumpleitung führende Quarzröhre *l* wieder nach *U* zurück. Um die Destillation möglichst zu vermindern, wurde, wenn *U* geschlossen war, stets ein beliebiges Gas von einigen Millimetern Druck in die dann durch einen Hahn ihrerseits gegen die Pumpe zu abgesperrte Pumpleitung eingeführt; wurde dies unterlassen, so sank infolge der lebhaften Verdampfung die Temperatur des Quecksilbers in der Nähe seiner Oberfläche um mehrere Grade im Vergleich zur Temperatur im übrigen Ofen. Die letztere wurde mit Hilfe eines Quecksilberthermometers *T'* bestimmt, während zur Messung der Quecksilbertemperatur ein Thermoelement *T* diente, dessen eine Lötstelle fest an das U-Rohr angedrückt war; die Beobachtungstemperaturen lagen meist zwischen 160 und 220°. Das erregende Licht, mit Hilfe eines Quarzflußspatachromaten zu einem schwach konvergenten Kegel vereinigt, fiel durch ein kleines Fenster in den Ofen ein, durchsetzte das Quarzrohr

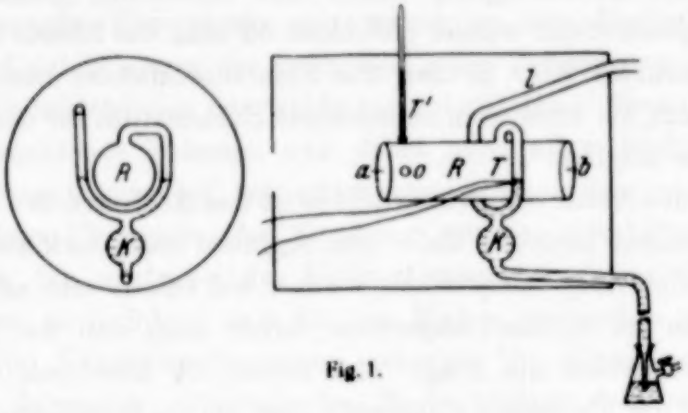


Fig. 1.

an der Stelle 0 und trat durch ein zweites Fenster wieder aus dem Ofen aus. Solange die Temperaturen nicht zu hoch lagen, war die Fluoreszenzhelligkeit längs dem erregenden Strahl beinahe konstant, sie sank auf der Länge von 2 cm noch nicht auf die Hälfte; erst bei sehr viel höheren Drucken ($T > 220°$) wurde ein starker Intensitätsabfall unmittelbar hinter der Eintrittsstelle bemerkbar, und zwar dies bei Erregung mit dem Funken in höherem Grade als bei Erregung mit dem heißen Hg-Bogen.

Für quantitative Messungen wurde die Intensität des Fluoreszenzlichtes mittels einer einfachen Photometrieranordnung bestimmt; als Vergleichslichtquelle diente die Fluoreszenz eines flächenhaft ausgebreiteten Uransalzes, die durch dieselbe Primärstrahlung angeregt wurde wie das Hg-Dampfleuchten und die durch einen geeichten Grauglaskeil in angebbarem Verhältnis geschwächt werden konnte. Aus dem vom Hg-Dampfrohr ausgesandten Licht wurde stets nur ein schmaler Streifen

(senkrecht zur Primärstrahlrichtung) ausgeblendet, der anfangs in der Mitte des Rohrquerschnitts, später dicht hinter der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes — nur etwa 2 mm von ihr entfernt — lag. Die Intensität des relativ wenig starken, an den Ofen- und Gefäßwänden gestreuten Lichtes wurde durch Beobachtungen bei kaltem Ofen oder unter Einschaltung einer Glasplatte in den Primärstrahl festgestellt, und ist in den folgenden Angaben immer bereits abgezogen.

Zunächst wurden Messungen durchgeführt über die Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit vom Druck des Quecksilberdampfes selbst. Zu diesem Zwecke wurde bei offenem U und dauernd laufender Pumpe die Apparatur während mehrerer Stunden auf etwa 300° gehalten, dann wurde U geschlossen und die Temperatur soweit herabgesetzt, daß die Fluoreszenz bei Erregung mit dem heißen Bogen oder dem Funken eben

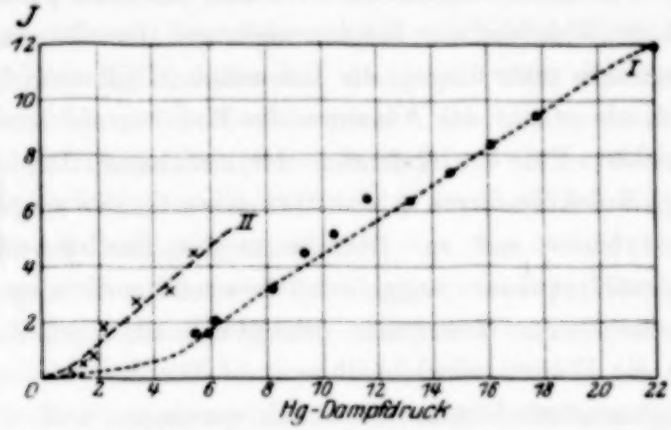


Fig. 2. Intensität der Fluoreszenz als Funktion des Hg-Dampfdruckes. I ohne Fremdgas. II mit 50 mm N_2.

noch sicher zu beobachten war: dies entsprach einem Quecksilberdampfdruck von ungefähr 5 mm (T = etwa 180°); hierauf wurde der Ofen in kleinen Stufen wieder höher geheizt und die zu jeder Temperatur gehörende Fluoreszenzintensität gemessen; ein Beispiel einer solchen Meßreihe zeigt die Kurve I in Fig. 2, die Anregung mit Lampe oder Funken ergab keinen prinzipiellen Unterschied. Die Kurven zeigen durchweg über ein ziemlich großes Druckintervall einen nahezu linearen Verlauf, was aber wohl sicher nur zufällig und durch Superposition mehrerer in ungleichem Sinne wirkender Ursachen hervorgerufen ist. Theoretisch würde, wenn man die Fluoreszenzhelligkeit als Maß für die Zahl der vorhandenen Moleküle annimmt, eine Proportionalität zwischen ihr und dem Dampfdruck des in der Hauptsache einatomigen Dampfes bedeuten, daß für die Hg-Atome und die Hg_2-Moleküle die Verdampfungswärme den gleichen Wert besitzt, was man als ganz unwahrscheinlich bezeichnen

muß*. Nach der Seite der höheren Drucke lassen sich die Kurven nicht weiter fortsetzen; sie verlieren jeden Sinn, sobald die Absorption des erregenden Lichtes in der zwischen dem Eintrittsfenster und der Beobachtungsstelle liegenden Dampfschicht anfängt beträchtlich zu werden: dann sinkt aus diesem Grunde selbstverständlich die Fluoreszenzintensität wieder und zwar desto eher, je weiter die Beobachtungsstelle vom Eintrittsfenster abliegt**. In geringerem Maße muß die gleiche Wirkung auch schon bei kleineren Dampfdrucken den Verlauf der ohne ihr Vorhandensein steiler ansteigenden Kurven beeinflussen. Andererseits schneidet die Kurve I auf der Fig. 2, die wegen zu geringer Lichtstärke bei einem Druck von etwa 5 mm abgebrochen werden mußte, wenn man sie geradlinig fortsetzt, die Nullachse nicht bei $p = 0$, sondern — und das gilt auch für alle anderen Beobachtungsreihen — schon bei etwa $p = 4$ mm; das bedeutet, daß in Wahrheit im Gebiet niedriger Drucke, in dem keine Beobachtungspunkte mehr liegen, die Intensität in höherem Grade druckabhängig wird, als es nur der Abnahme der Molekülzahl in der Volumeneinheit entspricht. Für das Auftreten der sichtbaren Banden genügt es nicht, daß Hg_2-Moleküle durch Absorption eines Quants angeregt werden — das führt zunächst nur zur Reemission der Banden, denen die eingestrahlten Primärfrequenzen angehören***; sondern die angeregten Moleküle müssen, ehe sie zur Reemission gelangen, noch einen Zusammenstoß erleiden. Da die Wahrscheinlichkeit sowohl für den Absorptionsprozeß als für den Zusammenstoß mit dem Druck zunimmt, muß die Intensität der Banden anfänglich mit dem Produkt beider Wahrscheinlichkeiten wachsen. Erst wenn der Druck einen Wert erreicht hat, daß die mittleren Stoßzeiten kurz sind gegenüber den mittleren Verweilzeiten im angeregten Zustand (und das ist bei Drucken von einigen Millimetern der Fall), macht für die zweite Wirkung eine weitere Drucksteigerung nichts mehr aus.

Daß diese Überlegungen — obwohl die Abhängigkeit der Molekülzahl vom Dampfdruck unbekannt ist — in der Hauptsache richtig sind,

---

* Auch die Bildungswärme der Hg_2-Moleküle wäre dann gleich der Verdampfungswärme des Hg, betrüge also ungefähr 13000 cal/Mol, während ihr wahrer Wert sicher viel tiefer liegt. Vgl. hierzu A. Carrelli und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **44**, 643, 1927.

** Beobachtungen unmittelbar an der Eintrittsstelle sind wegen des dann viel mehr störenden Streulichts nicht vorteilhaft.

*** Das Auftreten einer Fluoreszenzbande in der Gegend von 1850 Å bei Erregung mit dem Al-Funken ist auch experimentell beobachtet. Vgl. A. Terenin, a. a. O.

beweisen weitere Versuche, die über den Einfluß von Fremdgaszusätzen auf die Fluoreszenzintensität durchgeführt wurden. Zuerst wurden als chemisch indifferente Gase ein He-Ne-Gemisch sowie N_2 gewählt; das erstere, von der Firma Linde in dankenswerter Weise überlassen, wurde durch mit flüssiger Luft gekühlte Holzkohle noch von letzten Verunreinigungen befreit, ehe es in das Beobachtungsrohr eingelassen wurde, der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid im Vakuum dargestellt. Es zeigte sich, daß bei kleinen Hg-Dampfdrucken ein Fremdgaszusatz eine deutliche Intensitätssteigerung zur Folge hat, und zwar wächst die Helligkeit mit zunehmendem Fremdgasdruck zunächst sehr schnell, oberhalb von 10 mm dagegen kaum noch merklich an; zwischen den Wirkungen von Stickstoff und dem Edelgasgemisch existiert kein wesentlicher Unterschied. Die relative Verstärkung der Fluoreszenz durch Zusammenstöße mit Fremdgasmolekülen wird desto größer, je kleiner der Eigendruck des Hg-Dampfes ist; demgemäß läßt sich bei 50 mm N_2 oder He-Ne-Gemisch im Beobachtungsrohr die Fluoreszenz bis zu beträchtlich viel niedrigeren Temperaturen verfolgen als im reinen Hg-Dampf, nämlich mit Sicherheit noch herab bis zu $p = 1$ mm (etwa 125°); nimmt man unter diesen Bedingungen wieder eine Kurve auf über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzhelligkeit und Hg-Dampfdruck, so schneidet sie nicht mehr die 0-Achse bei $p = 4$ mm, sondern läßt sich ungefähr nach dem Nullpunkt extrapolieren (die Punkte der Kurve II in Fig. 2): hier übernehmen also jetzt Zusammenstöße mit Fremdgasmolekülen die Überführung der primär angeregten Hg_2-Moleküle in den für die Aussendung der sichtbaren Fluoreszenz charakteristischen Ausgangszustand. Umgekehrt bleibt bei hohen Hg-Dampfdrucken ($T > 200°$) die verstärkende Wirkung eines zugesetzten Fremdgases vollständig aus.

Von der direkten Erhöhung der Fluoreszenzhelligkeit durch Fremdgase ist prinzipiell ein anderer Vorgang zu unterscheiden, der zwar die gleiche Endwirkung hervorruft, aber auf ganz verschiedenem Wege, und der bei unserer Versuchsanordnung auch leicht zur Beobachtung gelangen konnte: öffnet man bei laufender Pumpe und einer Temperatur von 200° im Ofen den U-Verschluß, so verschwindet die vorher vorhandene Fluoreszenz sofort vollständig, weil der Druck im Beobachtungsraum weit unter den der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungswert sinkt; stellt man nun aber die Pumpe ab und läßt ein beliebiges Gas von einigen Millimetern Druck in die Pumpleitung ein, so erscheint die Fluoreszenz wieder und zwar mit einer Intensität, die mit der bei geschlossenem U vorhandenen durchaus vergleichbar ist; infolge der stark herabgesetzten

Diffusionsgeschwindigkeit des Hg-Dampfes stellt sich unmittelbar über der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers ein Dampfdruck ein, der vom Sättigungsdruck nicht allzuweit entfernt ist: das ist die Wirkung, die Franck und Grotrian* bei Zuführung eines Fremdgases — gleichviel ob Edelgas, Luft, Sauerstoff usw. — in das von ihnen verwandte U-förmige Rohr beobachteten, in dem Quecksilber von dem heißen in den gekühlten Schenkel als Dampfstrahl überdestillierte — eine Erklärung, die auch Houtermans für die unter diesen Umständen auftretende Intensitätssteigerung der Fluoreszenz gegeben hat. Daß daneben auch noch eine direkte Einwirkung von Fremdgasen existiert, wurde oben ausgeführt; diese kann eindeutig allerdings nur im ruhenden Hg-Dampf von niedrigem Druck beobachtet werden und hängt nun ihrerseits stark von der Natur des zugesetzten Gases ab.

Um den Einfluß von Wasserstoff auf die Hg-Fluoreszenz zu untersuchen, verfuhren wir zunächst so, daß wir die Fluoreszenzhelligkeit bei einer bestimmten Temperatur (185°) im reinen Dampf bei geschlossem *U* maßen, dann bei konstanter Temperatur *U* öffneten, in die Pumpleitung durch ein Palladiumrohr eine Quantität Wasserstoff einließen, dessen Druck wir mit einem an der Pumpleitung angebrachten Manometer feststellten, und dann *U* wieder schlossen. Dabei ergab sich das überraschende Resultat, daß bis zu H_2-Drucken von 5 mm die Fluoreszenz praktisch gar nicht geändert wurde, bei 5,5 mm dagegen sprunghaft verschwand. Wurde die Ofentemperatur höher gewählt, so trat das Aussetzen der Fluoreszenz bei noch höheren, ebenso im Falle niedrigerer Temperatur bei kleineren Drucken ein, die aber immer äußerst scharf definiert blieben. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt offenbar darin, daß unsere ganze Versuchsanordnung als eine Quecksilberdampfstrahlpumpe wirkte, und je nach der Intensität des Hg-Dampfstromes das Fremdgas erst von einem bestimmten Überdruck an gegen ihn in das Beobachtungsrohr hineindifundieren konnte. Um sicher zu sein, daß in diesem der gleiche Fremdgasdruck herrscht, wie er in den äußeren Leitungsröhren durch das Manometer bestimmt wird, muß das Gas eingelassen werden, solange keine Hg-Destillation stattfindet, also ehe der Ofen angeheizt ist; hierauf muß *U* geschlossen und erst dann darf mit der Erwärmung begonnen werden. Auf diese Weise sind, nachdem wir mit Wasserstoff die hier beschriebenen Erfahrungen gemacht haben, auch alle oben mitgeteilten Versuche über

* ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.

die Einwirkung von Edelgas- und Stickstoffzusätzen auf die Hg-Fluoreszenz durchgeführt worden.

Nunmehr zeigte es sich, daß schon bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{-4} mm die sichtbare Fluoreszenz des Quecksilbers fast vollkommen ausgelöscht wird, bei $5 \cdot 10^{-5}$ mm ist sie auf etwa ein Drittel ihres Maximalwertes (ohne H_2) gesunken, woraus sich ein Halbwertdruck der Auslöschung $p_0 \sim 3 \cdot 10^{-5}$ mm berechnet. Diese außerordentliche Empfindlichkeit der Hg-Fluoreszenz gegen Zusammenstöße mit H_2-Molekülen erklärt sich aus der relativ langen mittleren Lebensdauer der Quecksilbermoleküle im erregten Zustand. Setzt man in der Stern-Volmerschen Gleichung $\tau = \frac{\text{const}}{\sigma^2 \cdot p_0}$, wo (für $T = 500^0$ abs.) const $\sim 5 \cdot 10^{-23}$, den Wirkungsradius $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}$ (es handelt sich hier nur um eine Größenordnungsbetrachtung), so erhält man die mittlere Verweilzeit $\tau \backsim 2 \cdot 10^{-3}$ sec, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Schätzungen ist, die man aus den Phillipschen Beobachtungen über die Länge der leuchtenden Dampfsäule für die Nachleuchtdauer gewinnt*.

Ähnlich stark auslöschend wie Wasserstoff wirkt auch Sauerstoff, den wir durch Erwärmen von Kaliumpermanganat im Vakuum herstellten, auf die Fluoreszenz des Quecksilbers: bei einem Druck von 10^{-4} mm war auch hier das Leuchten praktisch ganz verschwunden. Das ist ein eindeutiger Beweis dafür, daß bei den vorher erwähnten Versuchen, bei denen Zulassen von Luft oder Sauerstoff eine Verstärkung der Fluoreszenz in einem destillierenden Dampf verursachte, das Fremdgas gar nicht in den eigentlichen Beobachtungsraum eingedrungen sein kann.

Durch spektrographische Aufnahmen überzeugten wir uns, daß gleichzeitig mit den sichtbaren Banden auch stets die deren Emission begleitende Resonanzlinie ausgelöscht wird.

Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte sich zwanglos ein Phänomen erklären lassen, das, von Wood zuerst aufgefunden, schon zu verschiedenartigen Konjekturen Anlaß gegeben hat: unter im übrigen ganz konstant

---

* Diese außerordentliche Empfindlichkeit der Hg-Bandenfluoreszenz gegen Wasserstoff einerseits, das von Meyer beobachtete Auftreten dieser Fluoreszenz selbst im Hg-Dampf von Zimmertemperatur bei Anwesenheit von kleinen H_2-Zusätzen („einige Tausendstel Millimeter") andererseits bildet wiederum einen jener in der Einleitung erwähnten Widersprüche; zu bemerken ist, daß Meyer zur Erregung eine gekühlte Hg-Lampe verwandte, daß also bei ihm primär Hg-Atome angeregt wurden.

gehaltenen Bedingungen nimmt die Fluoreszenzhelligkeit auf ein Vielfaches zu, sobald bei einem geringen Temperaturgefälle das Quecksilber nach einer kühleren Stelle des Versuchsrohres überdestilliert, und zwar ist diese Intensitätssteigerung nicht etwa in dem abgekühlten Teile, sondern in der Nähe des — auf der höheren Temperatur gehaltenen — Bodenkörpers zu beobachten; die Erscheinung bezieht sich sowohl auf die sichtbaren Banden als auf die Linie bei 2537 Å. In einem von der Pumpe abgeschmolzenen Quarzgefäß werden fast immer Spuren von verunreinigenden Gasen enthalten sein, sei es, daß mit der Zeit okkludierte Sauerstoffreste von den Wänden abgegeben werden, sei es, daß eben beim Abschmelzen etwas Wasserstoff durch den glühenden Quarz von der Gebläseflamme her eingedrungen ist. Diese Gasreste genügen, um die Fluoreszenzfähigkeit des Hg-Dampfes fast ganz zu vernichten; durch eine einseitige Strömung des Dampfes aber werden sie aus der Nähe des heißen Bodenkörpers weggeschafft, und nun erst kann die Fluoreszenz in ihrer natürlichen Stärke zur Emission gelangen. Daß, wenn es sich um einen eigentlichen Dampfstrahl handelt, selbst bei einem Fremdgasdruck von vielen Millimetern von diesem nichts in das Innere des Strahles eindringt, folgt aus der oben zitierten Angabe von Franck und Grotrian; bei den außerordentlich kleinen H_2- oder O_2-Drucken aber, die meist in einem „evakuierten" Gefäß noch enthalten sein mögen und zur Schwächung der Fluoreszenz ausreichen, genügt schon die geringste Strömung, um diese Verunreinigungen aus dem Beobachtungsraum wegzupumpen.

Wir wiederholten den Woodschen Versuch mit Hilfe eines gut evakuierten von der Pumpe abgeschmolzenen Quarzgefäßes, das in einem längeren Ansatzrohr einige Tropfen metallischen Quecksilbers enthielt; Beobachtungsraum und Ansatzrohr konnten durch getrennte elektrische Öfen geheizt werden. Es wurde zunächst etwas Hg in den vorderen Teil des Beobachtungsraumes kondensiert, der dauernd auf 219° gehalten wurde, während die Temperatur des Ansatzrohrs 222° betrug. Die unter diesen Bedingungen durch den Al-Funken erregte Fluoreszenz war ganz deutlich, wurde aber um ein Vielfaches heller, sobald das Ansatzrohr auf 215° abgekühlt wurde, und erhielt sich in dieser verstärkten Intensität, bis der ganze Hg-Tropfen aus dem Beobachtungsraum in das Ansatzrohr zurückdestilliert war. Wurde dagegen genau der gleiche Versuch in unserem stets mit der Pumpe verbundenen und nur durch das U-Rohr vorübergehend abgeschlossenen Quarzgefäß durchgeführt, so blieb er ohne jeden erkennbaren Einfluß auf die Fluoreszenzhelligkeit, ob infolge kleiner Temperaturunterschiede sich ein Hg-Tropfen in der Nähe des Beob-

achtungsfensters kondensierte oder umgekehrt von dort nach dem als Reservoir dienenden U-Rohr wegdestillierte*.

Ein vollständiges Bild des bei der Hg-Bandenfluoreszenz wirksamen Mechanismus läßt sich auch durch Kombination dieser neuen Versuche mit den älteren Beobachtungen noch nicht geben. Sicher dürfte immerhin soviel sein: durch Absorption der von der heißen Hg-Lampe oder dem Al-Funken gelieferten Strahlung werden primär schon vorhandene Moleküle in Erregungszustände versetzt, die nicht metastabil sind — da sie sonst ja nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit durch Lichtabsorption erreicht werden könnten — und aus denen die Moleküle unter Reemission einer demselben Spektralbereich angehörenden Bande wieder in den Normalzustand zurückkehren können. Erleiden sie, ehe das eintritt, einen Zusammenstoß mit einem Hg-Atom oder einem Fremdgasmolekül, so können sie dadurch in einen metastabilen Zustand überführt werden, und zwar in denselben metastabilen Zustand, gleichviel, ob die primäre Erregung durch die heiße Hg-Lampe oder den Al-Funken herbeigeführt worden war; dieser muß energetisch dem durch die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å definierten Energieniveau sehr eng benachbart sein, da einerseits nur ein Quant der Frequenz 2537 Å zu seiner Herstellung nötig ist (keine quadratische Abhängigkeit von der Intensität der Linie 2537 Å!), andererseits die schließlich erfolgende Bandenemission stets von der Aussendung einer Linie oder schmalen Bande bei 2537 Å begleitet ist, worauf nachher noch einmal zurückzukommen sein wird. Auch die große Empfindlichkeit der Bandenfluoreszenz gegen Zusammenstöße mit H_2-Molekülen, die als Endprodukt wohl wieder atomaren Wasserstoff liefern dürften, mag dafür sprechen, daß das metastabile Niveau des Hg_2-Moleküls nicht wesentlich unterhalb von 4,9 Volt, der Resonanzspannung des Hg-Atoms, liegt. Überraschend ist es, daß die Energiedifferenz von 1,8 Volt die dies Niveau von dem durch Einstrahlung der Linie 1850 erreichten trennt, den durch die Aluminiumlinie erregten Molekülen mit einiger Wahrscheinlichkeit durch einen Stoß zweiter Art entzogen werden soll — es müßten denn diese Moleküle vorher durch einen strahlenden Übergang von kleiner Frequenz ($\lambda \sim 6900$ Å) in einen dem metastabilen Zustand benachbarten oder gar in diesen selbst überführt werden. Ob die darauf folgende Emission der einzelnen Teile der Bandenfluoreszenz von einer

* Wenn Niewodniszanski (Nature **118**, 877, 1926; C. R. Soc. Pol. Phys. **3**, 1, 1927) das von Wood beschriebene Phänomen auch in einem abgeschmolzenen Quarzrohr nicht beobachten konnte, muß er wohl besonders sorgfältig die Anwesenheit störender Fremdgase vermieden haben.

Anzahl verschiedener metastabiler Molekülzustände ihren Ausgang nimmt oder nicht, bleibe dahingestellt — hierüber hat Houtermans einige theoretische Überlegungen mitgeteilt. Es besteht aber auch noch die Frage, auf welche Weise der Emissionsprozeß einsetzt: ob nämlich der schließlich erreichte Erregungszustand nur „bis zu einem gewissen Grade" metastabil ist, so daß die Moleküle aus ihm heraus spontan, wenn auch nach relativ langer mittlerer Verweilzeit ($\tau \sim 10^{-3}$ sec) unter Lichtemission in einen anderen Zustand übergehen bzw. (nach der Houtermansschen Vorstellung) dissoziieren; oder ob hierzu das metastabile Molekül noch einen weiteren Zusammenstoß erleiden muß, um so erst auf das Ausgangsniveau des dann nachfolgenden Emissionsprozesses befördert zu werden. Houtermans scheint die erste Ansicht zu vertreten; unsere Versuche sagen darüber nichts aus; aber Wood* hat beobachtet, daß zwischen Erregungs- und Emissionsakt eine deutliche Dunkel- oder wenigstens Anklingungszeit von der Größenordnung 10^{-4} sec eingeschaltet ist, und das scheint entschieden gegen einen so einfachen Ablauf zu sprechen: denn der erste Zusammenstoß muß ja unmittelbar auf den primären Absorptionsprozeß folgen, und von da ab würde bei direktem spontanen Zerfall kaum etwas anderes als ein gleichmäßiges Abklingen des Leuchtens nach einem Exponentialgesetz denkbar sein.

Was endlich die das Bandenleuchten stets (auch bei elektrischer Erregung) begleitende Emission der Linie 2537 Å betrifft, so kann sie nicht als normale Resonanzfluoreszenz eines durch Zerfall eines angeregten Moleküls entstandenen $2\,^3P_1$–Hg-Atoms aufgefaßt werden: ihr Auftreten koinzidiert zeitlich und örtlich vollkommen mit dem des Bandenleuchtens, ihr Träger muß also den ganzen für diesen charakteristischen, über mindestens einen metastabilen Zustand führenden Prozeß mitgemacht haben, und erst nach dessen Ablauf kann der Vorgang dann je nachdem mit der Linien- oder mit der Bandenemission seinen Abschluß finden. Die Gestalt der Linie nun aber ist — sofern es sich wirklich um eine Linie und nicht um eine schmale Bande handelt — sehr stark verbreitert, sonst könnte sie nicht von einem Orte weit im Innern des Dampfraumes ohne vollständige Reabsorption in den äußeren Dampfschichten aus dem Beobachtungsgefäß herausgelangen; daß der Entstehungsort der „Linie" wirklich ebensogut definiert ist wie derjenige der Banden, davon haben wir uns durch spektrometrische Aufnahmen noch besonders überzeugt — es läßt sich aber auch schon aus Woods älteren Beobachtungen mit

* Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1922.

Sicherheit folgern*. Die somit von Anfang an abnorme Linienbreite kann fast sicher nicht durch Dopplereffekt erklärt werden, da beträchtliche überschüssige Energie für die durch Molekülzerfall gebildeten $2\,^3P_1$-Atome kaum zur Verfügung steht. So möchte man auch hier wieder an die Möglichkeit denken, daß die eben erst aus dem Molekülverband sich lösenden Atome während des Emissionsprozesses noch starken Störungen von seiten der früher mit ihnen verbundenen Partner ausgesetzt seien.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1927.

* Ähnliche Überlegungen hat der eine von uns früher über das Auftreten der *D*-Linien neben den bekannten Fluoreszenzbanden im Na-Dampfe großer Dichte angestellt; auch für diesen Fall ist inzwischen sichergestellt worden, daß die Linienlumineszenz unmittelbar vom Erregungsort durch die zwischenliegenden Dampfschichten hindurch ohne merkliche Reabsorption zum Beobachter gelangt, also die Linien von Anfang an abnorme Breite besitzen müssen.

Die Leuchtanregung der Gase durch α-Strahlen.

Von **H. Greinacher** in Bern.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1928.)

Es wird die Frage untersucht, ob bei dem durch α-Strahlen hervorgerufenen Leuchten der Gase die Wiedervereinigung der Ionen eine Rolle spielt. Photographische Aufnahmen an Luft, CO_2, H_2 und O_2 ergaben ein negatives Resultat. Die Erscheinung ist daher ein Anregungs- oder aber ein Reaktionsleuchten. Für das Verhältnis der Leuchtintensitäten wurden Werte gefunden, die mit früheren Angaben nicht übereinstimmen. Als viel stärker leuchtend wie angenommen erwies sich H_2. Die Diskrepanz ließ sich dadurch erklären, daß die von H_2 emittierte Strahlung soweit im Ultravioletten liegt, daß sie selbst von Quarz, der bei den früheren Beobachtungen als Filter verwendet wurde, nicht mehr hindurchgelassen wird. Da das H_2-Leuchten kein Wiedervereinigungsleuchten ist, so kann es keinem Grenzkontinuum zugeschrieben werden. Wahrscheinlich wird das ultraviolette Bandenspektrum bei 100 bis 120 mμ oder das (Reaktions-)Kontinuum bei 195 bis 330 mμ erregt. Mit dieser Anschauung sind die diskutierten Energie- und Stoßzahlverhältnisse im Einklang.

Das Leuchten von Gasen, die von α-Strahlen getroffen werden, ist seinerzeit von verschiedenen Beobachtern beschrieben und näher untersucht worden*. Nachdem sich in den Jahren 1905 bis 1907 eine Reihe von Arbeiten mit dieser Erscheinung befaßt hatten, scheint mit der zusammenfassenden Darstelluung von Pohl** zugleich auch die Bearbeitung dieses Gebiets zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein. Mit Unrecht; denn zu jenem früheren Zeitpunkt war man zum Teil sogar noch im Ungewissen über das Wesen der α-Partikel und auch über die Lichtanregung im allgemeinen und die Stoßanregung im besonderen. Es wird daher nicht ohne Interesse sein, das Leuchten der Gase durch α-Strahlen auf Grund der neueren Kenntnisse wieder weiter zu verfolgen. Im Prinzip hat man bei der Ionisation durch Elektronen, Protonen und α-Partikeln gleich einfache Stoßbedingungen, während man beim Stoß durch positive Ionen infolge ihrer atomaren Größe (und Konstitution) verwickeltere Verhältnisse hat. Dieser Umstand wird auch für die noch wenig gesicherten Ergebnisse über die Ionisierungsspannung positiver Ionen mit verantwortlich gemacht werden müssen. Auch der Unterschied im Verhalten der α-Strahlen und He-Kanalstrahlen dürfte darin begründet sein. Leider

* W. Marckwald und K. Herrmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 227, 1905; B. Walter und R. Pohl, Ann. d. Phys. **18**, 406, 1905; B. Walter, ebenda **17**, 367, 1905 und **20**, 327, 1906; R. Pohl, ebenda **17**, 375, 1905; F. Himstedt und G. Meyer, Phys. ZS. **6**, 688, 1905; J. Stark, ebenda **7**, 892, 1906; J. Stark und F. Giesel, ebenda **8**, 580, 1907.

** R. Pohl, Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **4**, 100, 1907.

lassen sich die Anregungs- und Ionisationsbedingungen bei He-Kernen nicht gleich einfach gestalten wie bei Elektronen, da man keine α-Strahlen von wenigen Volt Geschwindigkeit herstellen kann. Denn infolge ihrer großen Elektronenaffinität gehen He-Kerne bei kleinen Geschwindigkeiten in einfach geladene He-Ionen von atomarer Ausdehnung über. Man wird sich also auf die Untersuchung der Lichtanregung von Gasen durch schnelle α-Strahlen beschränken müssen. Folgende Versuche mögen nun einen Beitrag zur Kenntnis von der Art und Intensität der ausgesandten Lichtstrahlung geben.

Experimentelles.

Anregungs- oder Wiedervereinigungsleuchten? Diese Frage ist seinerzeit schon von Stark* untersucht worden. Es wurde zu dem Zwecke die Luft zwischen zwei Kondensatorplatten mit α-Strahlen bestrahlt. Durch ein starkes elektrisches Feld ließen sich die Ionen praktisch vollständig entfernen. Stark fand nun, daß die Leuchtintensität ersichtlich dieselbe war, ob nun die Ionen sich wiedervereinigen konnten, oder ob sie aus dem Gase herausgezogen wurden. Später habe ich den Versuch in etwas abgeänderter Form nochmals aufgenommen, und habe ich die Photoaufnahmen, die ich mit und ohne Rekombination erhielt, seinerzeit mitgeteilt**. Es zeigte sich, wie schon Stark gefunden hatte, daß die Leuchtintensität in beiden Fällen dieselbe war. Diese Bestätigung schien mir nicht überflüssig, da bei der Starkschen Anordnung das photographierte Licht erst eine Quarzlinse passieren mußte. Hierbei war nicht ausgeschlossen, daß gewisse durch Wiedervereinigung entstandene Lichtstrahlen absorbiert wurden. Die Einflußlosigkeit des elektrischen Feldes wäre dann nur eine scheinbare gewesen. (Es sei hier auf die unten mitgeteilten Versuche mit H_2 hingewiesen.) Auch meine damaligen Versuche waren indessen noch nicht einwandfrei. Denn es stellte sich nachträglich heraus, daß der zum Kitten des Versuchsgefäßes verwendete weiße Siegellack unter den α-Strahlen etwas fluoreszierte. Um das gewonnene Resultat sicherzustellen, ging ich daher an eine Wiederholung der Versuche, wobei ich sie noch auf verschiedene Gase ausdehnte. Die Anordnung blieb indessen dieselbe. Sie ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Auf einen Buchenholzring ist eine Messingplatte mit etwas (nicht fluoreszierendem) weißem Siegellack aufgekittet. Dieser Grundplatte gegenüber ist im Abstand von 2,2 cm eine zweite Messingplatte von 4,2 cm

* Siehe Anmerkung * Seite 334.

** Neujahrsblatt d. Naturf. Ges. Zürich 1924: Bausteine der Atome.

Durchmesser angebracht. Diese besitzt in der Mitte eine rechteckige Öffnung von $0{,}4 \times 1{,}4\,cm^2$. Auf der Unterseite dieses Ausschnittes war an der Längskante eine schmale Metalleiste angelötet, hinter welche ein Poloniumpräparat (auf Pt niedergeschlagen) mit Klebwachs aufgekittet wurde. Die Ausmessungen waren so, daß mit Sicherheit keine direkten Poloniumstrahlen durch den Ausschnitt nach oben gelangen konnten. Das Präparat, das seinerzeit vom Radiuminstitut in Wien geliefert war, gab zur Zeit der Versuche einen Sättigungsstrom von etwa 100 stat. Einh. Über die Öffnung wurde eine kleine Photoplatte (Marke „Lumière blau") mit der Schicht nach unten gelegt, worauf man das Gefäß mit einem gut passenden Holzdeckel verschloß. Um stets zwei Aufnahmen machen zu können, konnte man die Photoplatte längs einer Führungsleiste verschieben. Ver-

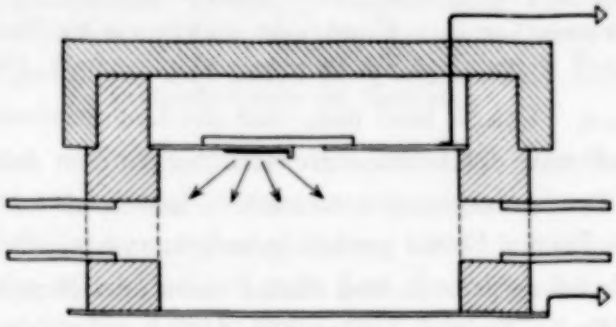


Fig. 1.

wendet wurde durchwegs der (kontrastreich arbeitende) Hydrochinonentwickler, der übrigens vor jeder Entwicklung frisch aus den beiden Vorratslösungen zusammengestellt wurde. Die Entwicklungsdauer betrug (bei derselben Temperatur) bei den meisten Aufnahmen stets $3^1/_2$ Minuten, so daß auch die Schwärzungen der auf verschiedenen Platten befindlichen Aufnahmen unter sich vergleichbar sind. Wo es auf einen sicheren Vergleich ankam, wurden indessen die beiden Aufnahmen auf dieselbe Platte gemacht.

Die zum Aufladen der Kondensatorplatten nötige Spannung wurde mit Hilfe eines Gleichrichters* hergestellt und betrug in der Regel 600 Volt (Aufladung der oberen Platte +). Durch Aufnahme einer Sättigungsstromkurve wurde festgestellt, daß zur Erreichung der Sättigung praktisch schon 300 Volt ausreichten. Der Sättigungsstrom selbst betrug im Kondensator $8{,}9 \cdot 10^{-9}$ Amp. bzw. 26 stat. Einh. Die Isolation der Holzwandung wurde durch Anlegen der Betriebsspannung bei herausgenommenem Po-Präparat bestimmt und als genügend befunden. Bei der Bestimmung

* H. Greinacher, Phys. ZS. **17**, 343, 1916.

des Ionisationsstromes wurde dieser Ionisationsstrom natürlich in Abrechnung gebracht. Eine wesentliche Erhöhung der angelegten Spannung mußte mit Rücksicht auf mögliche Koronaentladungen vermieden werden. Frühere Versuche hatten nämlich gezeigt, daß störendes Leuchten, vermutlich durch selbständige Entladungen, schon bei 1500 Volt vorhanden war. Für das Auswechseln des Gasinhalts waren in die Seitenwand des Versuchsgefäßes noch zwei Glasröhren (einander diametral gegenüber) eingelassen. Um ein Eindringen von Licht von außen ganz zu vermeiden, wurde der Kondensator in einen lichtdichten Kasten hineingestellt.

Die für Luft, CO_2, O_2 und H_2 erhaltenen Aufnahmen sind nun in Fig. 2 wiedergegeben. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken. Die Luft war nicht getrocknet. Die anderen Gase wurden jedoch erst durch eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 geleitet und sind ohne besondere Reinigung den von der Carba A.-G. gelieferten Stahlflaschen entnommen. Am Anfang wurde jeweils ein stärkerer Gasstrom durch den Kondensator hindurchgeschickt, worauf er soweit reduziert wurde, bis pro Sekunde noch 1 bis 2 Gasblasen durch die Waschflasche perlten. Dies wurde während der ganzen Exposition so belassen, um ein Eindringen von Luft in den nicht völlig luftdichten Apparat zu verhindern. Sämtliche Expositionsdauern betrugen 23 Stunden. Während dieser sank die Spannung (Aufnahmen b) gelegentlich von 600 auf 500 Volt und etwas darunter.

Da für alle Expositionen die Zeit gleich lang war, dürfen (auch unter Zugrundelegung des Schwarzschildschen Gesetzes) die Aufnahmen der Fig. 2 ohne weiteres untereinander verglichen werden. Man sieht nun zunächst, daß für alle vier untersuchten Gase die Leuchtintensität mit und ohne elektrisches Feld praktisch gleich groß ist. Hieraus ergibt sich, daß für alle untersuchten Gase das Leuchten der Hauptsache nach nicht durch die Wiedervereinigung der Ionen zustande kommt. Sofern also die Ionen nicht selbst das Leuchten bedingen, muß dieses den angeregten Molekülen zugeschrieben werden. Dieses Resultat stellt sich im übrigen der neueren Anschauung, wonach auch ein Wiedervereinigungsleuchten in den Entladungsröhren nicht mehr angenommen wird*, an die Seite.

Vergleich der Leuchtintensität verschiedener Gase. Aus den Aufnahmen I bis IV der Fig. 2 geht weiter hervor, daß das Leuchten am intensivsten bei Luft, fast ebenso stark bei H_2, schwächer bei CO_2 und am geringsten bei O_2 war. Die Intensitätswerte sind jedoch noch alle von derselben Größenordnung. Bemerkenswert ist nun der Vergleich

* P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.

mit den früher von Walter (l. c.) gefundenen Werten. Diese sind Luft: $CO_2 : O_2 : H_2 = 23 : 8 : 4 : 2$ (3). Für die ersten drei Gase zeigen meine Aufnahmen dieselbe Reihenfolge, wennschon nicht mit demselben Intensitätsunterschied. Während aber H_2 nach Walter nur etwa $^1/_{10}$ so stark strahlen sollte wie Luft, so zeigt nun Fig. 2 beinahe dieselbe Schwärzung.

Diese Unstimmigkeit veranlaßte mich, noch einige Kontrollversuche auszuführen. Einmal wurde eine Leeraufnahme, d. h. ohne Polonium

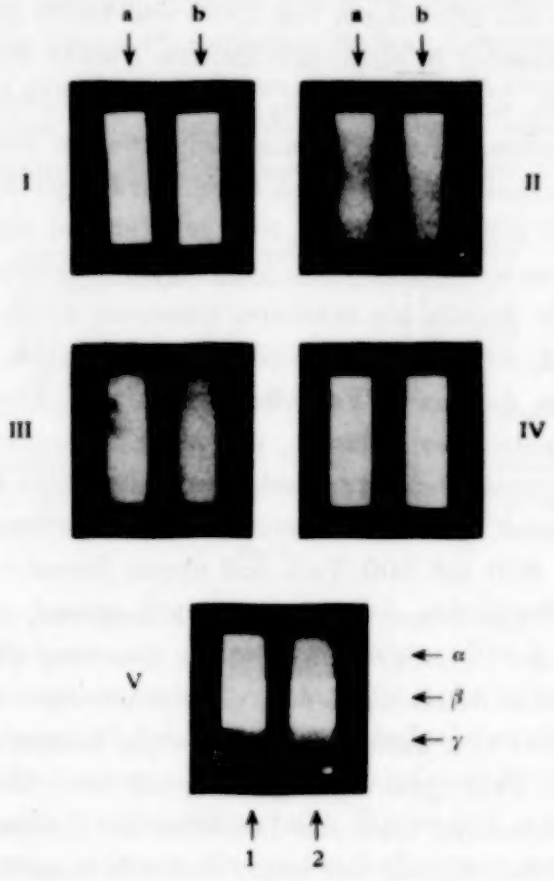


Fig. 2.

I Luft, II CO_2, III O_2, IV H_2 } a ohne Feld, b mit Feld
V_1 Luft, V_2 H_2 } α mit Glimmerfilter (30 μ), β ohne Filter, γ mit Al-Filter (6 μ)

gemacht. Man erhielt eine schwache, eben noch erkennbare Schwärzung, die in keiner Weise von Bedeutung sein konnte. Sie rührte wahrscheinlich von einer schwachen radioaktiven Verseuchung des Kondensators infolge der langen Expositionsdauern her. Dann wurde mit Luft und H_2 je eine Aufnahme auf derselben Platte gemacht (ohne elektrisches Feld). Dabei suchte man über die Schwärzungsursache Näheres zu erfahren, indem man zwei Strahlenfilter anbrachte. Der rechteckige Ausschnitt war zu einem

Drittel mit einem dünnen Glimmerblättchen, zu einem zweiten Drittel mit einer dünnen Aluminiumfolie überdeckt und in der Mitte frei. Auch diese Aufnahme (Nr. V) zeigt, daß H_2 nahezu so aktiv ist wie Luft. Eine schwache radioaktive Strahlung scheint zwar, der Schwärzung hinter dem Al-Filter entsprechend, mitzuwirken, ändert aber prinzipiell nichts an der Tatsache. Bei beiden Gasen geht die Strahlung durch das Glimmerfenster hindurch, ist jedoch deutlich schwächer bei H_2. Ob aber die Absorption der H_2-Strahlung stärker ist als die der Luft, läßt sich aus der Reproduktion nicht mit Sicherheit entnehmen. Die Betrachtung der Originalaufnahmen scheint jedoch daraufhin zu deuten.

Eine besondere Vorsichtsmaßnahme war im übrigen noch getroffen, um irgendwelche Störung durch die Holzwand des Versuchsgefäßes auszuschließen. Diese hätte möglicherweise in der Emission von Lumineszenzlicht oder von H-Strahlen bestehen können, da infolge der großen Reichweite der α-Strahlen in H_2 die Holzwand von diesen ziemlich stark getroffen wurde. Mit Rücksicht darauf wurde bei Aufnahme Nr. V ein Messingring dicht an die Holzwand eingeschoben, so daß nun der ganze Versuchsraum aus Messing bestand. Als auch eine Aufnahme ohne diesen Messingring gemacht wurde, ergab sich jedoch ganz dasselbe Resultat, so daß daraus hervorgeht, daß bei keiner der Aufnahmen eine Störung durch die Verwendung von Holz angenommen werden mußte.

Nach diesen Kontrollversuchen war kaum anzunehmen, daß die starke Wirkung von H_2 einem Fremdeinfluß zugeschrieben werden mußte. Um nun die Unstimmigkeit mit den Werten von Walter womöglich zu klären, führte ich noch einige Versuche mit einer Anordnung aus, die sich eng an die von Walter benutzte anschloß. In einem Glaskolben von 7 bis 8 cm Durchmesser (Fig. 3) befand sich in der Mitte, an einem Glasstäbchen befestigt, das Poloniumpräparat. Da das Pt-Blech beidseitig belegt war, wurde dabei praktisch der ganze Gasinhalt des Kolbens durchstrahlt. Auf den unteren Tubus war eine 3 mm dicke Platte aus geschmolzenem Quarz aufgekittet. Darunter befand sich ein Karton mit einem kreisförmigen Loch von 2 cm, unter welches dann die Photoplatte (Schicht nach oben) gelegt wurde. Durch den seitlichen Tubus wurde die Auswechslung des Gasinhalts mittels zweier Glasröhren besorgt. Auf eine Photoplatte kamen nun drei Aufnahmen. Bei der ersten enthielt der Kolben verdünnte Luft. Dabei war das eine Zuführungsrohr abgeschlossen und das andere mit einem Manometer verbunden. Der Luftdruck betrug am Anfang der Exposition 16 mm und am Ende noch 26 mm Hg. Bei der zweiten und dritten Aufnahme wurde H_2

bzw. O_2 von Atmosphärendruck eingefüllt. Das Versuchsgefäß blieb während der ganzen Aufnahme mit der Gaszufuhr in Verbindung (analog wie bei den Versuchen von Walter), obschon die Undichtigkeit des Apparates sehr gering war. Die Expositionsdauer betrug wieder durchweg 23 Stunden.

Aus Fig. 4 ist nun zu ersehen, daß O_2 ungefähr gleich wie verdünnte Luft von 21 mm wirkte, aber wesentlich stärker (vielleicht zweimal so stark) als H_2. Es liegt nahe, das Intensitätsverhältnis von Luft und H_2 durch Umrechnung von 21 mm auf Atmosphärendruck (etwa 720 mm) zu bestimmen. In der Annahme, daß das Schwärzungsverhältnis von Luft und H_2 2 : 1 sei, käme so $\frac{2 \cdot 720}{21} = 70$ heraus. Dieser Wert ist indessen sicher zu hoch. Denn eine direkte Aufnahme mit Luft von Atmosphärendruck ergab bei weitem keine 35 mal so intensive Schwärzung wie verdünnte Luft. Dies kann damit zusammenhängen, daß keine Proportionalität des Leuchtens mit der Verdünnung besteht. So gilt ja auch für Luft, als Gemisch von N_2 und O_2, nicht die Mischungsregel (siehe Walter, l. c.). Dann aber ist zu bedenken, daß bei verdünnter Luft die α-Strahlen bis in den unteren Tubus des Kolbens reichen, so daß das leuchtende Gasvolumen dann etwas größer wird. Zugleich treffen die Strahlen auch auf die Glaswand und die Quarzplatte und erregen diese zur Fluoreszenz *. Dadurch wird aber ebenfalls die Schwärzung der Platte etwas vermehrt werden. Das Verhältnis der Leuchtintensität von Luft und H_2 ergibt sich demnach als wesentlich kleiner als 70, andererseits als beträchtlich größer als 2. Man wird daher das Resultat der Aufnahmen Fig. 4 als in Übereinstimmung mit den von Walter angegebenen Zahlen ansehen dürfen.

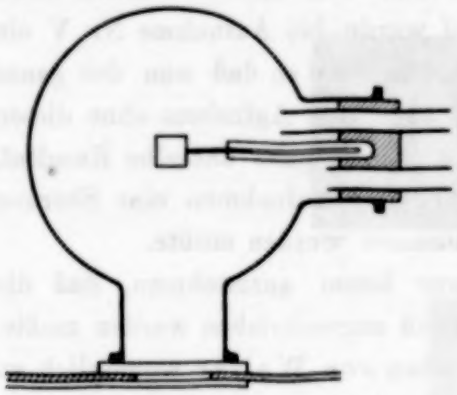
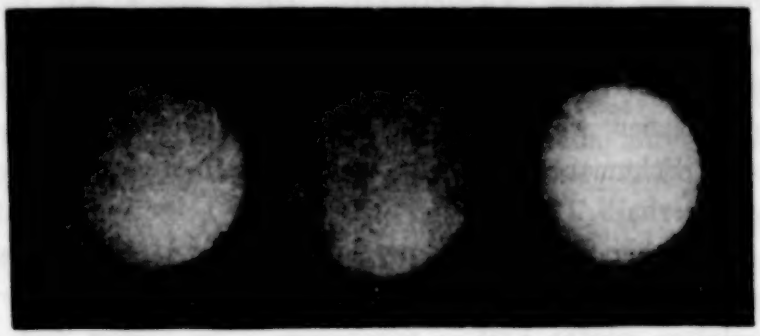


Fig. 3.

Sonach erhält man je nach der angewandten Methode verschiedene Resultate. Der prinzipielle Unterschied der Methoden scheint mir nun bloß darin zu liegen, daß bei der einen ein Quarzfilter, bei der anderen keines angewandt wird. Ohne Quarzfenster ist die Wirkung radioaktiver

* H. Greinacher, Phys. ZS. 7, 225, 1906.

Strahlen (Sekundärstrahlen) nicht ganz ausgeschaltet. Sie scheint indessen nicht stark zu stören. Mit Quarzfenster können andererseits die Resultate infolge der Absorption gewisser Lichtstrahlen stark modifiziert werden. Läßt geschmolzener Quarz auch Lichtstrahlen bis weit ins Ultraviolette hindurch, so absorbiert er doch von 220 mμ an abwärts stark. Es scheint mir daher die einfachste Erklärung für die scheinbar widersprechenden Resultate die zu sein, daß H_2 eine starke ultraviolette Strahlung, teilweise unterhalb 220 mμ, aussendet. Die von Walter gefundenen Zahlen würden sich dann im wesentlichen nur auf die Teilstrahlung oberhalb dieser Grenze beziehen, während die Intensitätsverhältnisse in Fig. 2



a b c

Fig. 4.
a) Luft (21 mm Hg-Druck)
b) H_2 } Atmosphärendruck
c) O_2 }

für die Gesamtstrahlung gelten. Bei H_2 ist nun dieser Unterschied besonders auffällig. Er ist aber, wie Fig. 2 zeigt, auch für die anderen Gase vorhanden.

Theoretisches.

Art des Wasserstoffspektrums. Eine sichere Beantwortung dieser Frage werden zwar erst Aufnahmen, womöglich mit einem Vakuumspektrographen, geben können. Doch können wir schon aus unserem obigen Befund schließen, daß es sich nicht um ein sogenanntes Grenzkontinuum handeln wird. Einmal kommt die Anwesenheit von H-Ionen überhanpt nicht wesentlich in Betracht. Dann aber spielt ja überhaupt die Wiedervereinigung, also auch die der H_2-Ionen, gar keine Rolle. Man wird daher an die Erregung eines ultravioletten Bandenspektrums denken müssen. Ein solches Spektrum bei 100 bis 120 mμ ist bekannt und neuerdings mehrfach untersucht worden (Wernerbanden)*. Die

* S. Werner, Proc. Roy. Soc. **113**, 107, 1926. G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927. Takeo Hori, ebenda **44**, 834, 1927.

Leuchtanregung wäre dann analog wie beim N_2, bei dem auch die Anregung von Bandenspektren durch α-Strahlen (+ - und — - Banden) nachgewiesen ist. Man hätte anzunehmen, daß die α-Partikel an die Elektronen der Moleküle auch Energien übermitteln, die zur Ionisierung nicht ausreichen, die aber doch zur Entstehung des für die Emission einer ultravioletten Bande nötigen großen Elektronenterms genügen. Bei H_2 wird außerdem das Auftreten hoher Schwingungsfrequenzen durch das kleine Trägheitsmoment der Moleküle begünstigt werden. Wie unten noch besonders gezeigt werden soll, bietet die Annahme, daß α-Strahlen außer Ionisierungsarbeit auch Anregungsarbeit leisten können, auch von anderer Seite aus keine Schwierigkeit. Denn sowohl die Energie- als die Stoßzahlverhältnisse sind damit im Einklang. Fraglich scheint es nur, ob die Schwärzung der Photoplatten überhaupt einer solchen Strahlung zugeschrieben werden darf. Die gewöhnlichen Platten sind bekanntlich im Schumanngebiet nur wenig empfindlich. Inwieweit eine Strahlung unterhalb 120 mμ zur Schwärzung beigetragen haben kann, entzieht sich daher der Beurteilung. Immerhin darf auf den Umstand hingewiesen werden, daß bei sehr hohen Frequenzen (Röntgenstrahlen) die Photoplatten wieder kräftig ansprechen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die noch wenig geklärten Schwärzungserscheinungen hingewiesen, die W. Wien* (allerdings an Schumannplatten) bei Kanalstrahlen in H_2 beobachtet hat.

Als weitere Möglichkeit für die Erklärung der ultravioletten H_2-Strahlung kann meines Erachtens nur noch das Kontinuum in Betracht kommen, das sich nach Gehrcke und Lau** von 195 bis 330 mμ erstreckt. Nach der neuesten Erklärungsweise für dieses Kontinuum von Herzberg*** gewinnt diese Möglichkeit sogar an Wahrscheinlichkeit. Dieses Spektrum wird nach Herzberg durch die H_2-Ionen veranlaßt. Diese sollen sich beim Zusammenstoß mit H_2-Molekülen in H_3-Ionen und atomaren Wasserstoff verwandeln. Die hierdurch frei werdende Energie wird in Strahlung umgesetzt, wobei die emittierte Frequenz sich kontinuierlich ändern wird infolge der verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten, welche die H_2-Ionen besitzen können. Damit dieses Kontinuum auftritt, müssen also H_2- und nicht H-Ionen vorhanden sein. Nun besteht der primäre Akt der Ionisierung, wie Hogness und Lunn****

* W. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 19, 1927.
** E. Gehrcke und E. Lau, ebenda **76**, 673, 1925.
*** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.
**** T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **25**, 718, 1925.

gezeigt haben, in der Bildung des Molekülions, so daß auch im Falle der α-Strahlen der Hauptsache nach H_3-Ionen entstehen werden. Dem Auftreten des Kontinuums stände also nach dieser Auffassung nichts im Wege. Eine gewisse Schwierigkeit bietet hier aber der Umstand, daß die Leuchtintensität mit und ohne elektrisches Feld gleich groß gefunden wurde. Bei ungehinderter Rekombination der H_3-Ionen sollte das Leuchten, wenn nicht verschwinden, so doch schwächer werden. Man müßte denn annehmen, daß hier das Wiedervereinigungsleuchten etwa gerade gleich dem Reaktionsleuchten der H_2-Ionen sei.

Hier müssen erst weitere Versuche einsetzen. Namentlich sollte gezeigt werden, daß das Leuchten eine Funktion des elektrischen Feldes ist. Mit zunehmender H_3-Ionengeschwindigkeit müßte sich die Energieverteilung im Kontinuum zugunsten kleinerer Wellenlängen verschieben Für die Auffassung, daß die α-Strahlen das Kontinuum anregen, spricht vielleicht eine Beobachtung, die ich an Aufnahme *V* gemacht habe. Hier zeigt die Originalaufnahme tatsächlich eine etwas stärkere Schwärzung mit Feld (Energiezufuhr an H_2^+); allerdings nur in der einen Hälfte des Ausschnitts, aber gerade so abschattiert, wie es nach den räumlichen Verhältnissen des Versuchsgefäßes etwa erwartet werden könnte. Ich wage aber diesen einmaligen Befund nur als einen Anhaltspunkt für künftige Versuche hier mitzuteilen.

Energie und Stoßzahl der α-Teilchen. Ich habe nun in der Folge noch kurz die Energie- und Stoßzahlverhältnisse der α-Partikel einer Betrachtung unterzogen. Es sollte dabei geprüft werden, ob die Anschauung von der gleichzeitigen Ionisierung und Stoßanregung (Anregung der ultravioletten Banden) hiermit verträglich sei. Unter der hypothetischen Voraussetzung, daß die α-Teilchen nur ionisieren, läßt sich die bei einem Elementarprozeß verbrauchte Energie ohne weiteres angeben. Für Polonium ist die Geschwindigkeit der α-Teilchen am Anfang und am Ende der Reichweite $1{,}59 \cdot 10^9$ bzw. $0{,}63 \cdot 10^9$ cm/sec. Da die Gesamtzahl der gebildeten Ionenpaare $k = 1{,}5 \cdot 10^5$ ist*, so ergibt sich aus der Beziehung

$$2\,e\,V\,k = \frac{m}{2}(v_2^2 - v_1^2)$$

für den Spannungsverlust bei einer Ionisierung 14,7 Volt. Ausgedrückt in Volt-Elektron wären dies 29,4 Volt. Andererseits beträgt nun die

* Es darf hier der Wert für Luft eingesetzt werden, da die Gesamtionisierung in H_2 nahezu gleich groß ist (s. St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 192).

Ionisierungsspannung des H_2-Moleküls (Bildung des H_2-Ions) 16,4 Volt. Doppelte Ionisation unter Dissoziation des Moleküls (direkte Bildung von H-Ionen) kann außer Betracht gelassen werden *. Man kann also schließen, daß schon die Hälfte der α-Strahlenenergie zur Ionenbildung ausreichend ist **. Die zweite steht daher für die Stoßanregung zur Verfügung und kann teilweise auch an die Kerne übertragen werden. Denn daß auch diese betroffen werden, zeigt die Bildung von H-Strahlen durch α-Teilchen.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man nun, wenn man die Zahl der ionisierenden Zusammenstöße vergleicht mit der Zahl der überhaupt möglichen Moleküldurchquerungen. Die Zahl, wie oft eine α-Partikel durch die Wirkungssphäre eines Moleküls hindurchfliegt, läßt sich, wenigstens angenähert, leicht berechnen. Denken wir uns die Moleküle von 1 cm^3 H_2 in kubischer Anordnung (eine Stilisierung, die auch bei gaskinetischen Betrachtungen gelegentlich benutzt wird) und lassen eine α-Partikel parallel zu einer Kante durch den Würfel hindurchfliegen. Wegen der hohen Geschwindigkeit des α-Teilchens dürfen wir die Gasmoleküle als ruhend ansehen, und die Wahrscheinlichkeit, daß ein α-Teilchen durch den Wirkungsquerschnitt eines Moleküls hindurchfliegt, berechnet sich daher zu

$$\frac{z^2 f}{1 - z^2 f},$$

wenn mit f der Querschnitt eines Moleküls und mit z^2 die Molekülzahl der Netzebene bezeichnet wird. Da z Netzebenen durchflogen werden, so ist die Gesamtzahl der auf 1 cm Weg getroffenen Moleküle

$$K = \frac{z^3 f}{1 - z^2 f}.$$

Unter Berücksichtigung, daß der Nenner praktisch gleich 1 und daß z^3 gleich der Loschmidtschen Zahl N ist, folgt

$$K = Nf$$

---

* K. E. Dorsch und H. Kallmann, ZS. f. Phys. **44**, 565, 1927.

** Es ist beachtenswert, daß auch bei der Ionisierung mit Röntgenstrahlen ein weit größerer Energiebetrag pro Ion verbraucht wird als der Ionisierungsspannung entspricht. H. Kulenkampff (Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926) und W. Rump (ZS. f. Phys. **43**, 254, 1927 und **44**, 396, 1927) finden etwa 30 Volt pro Ionenpaar. Man ist versucht, diesem Resultat eine ähnliche Deutung zu geben.

Unter der Annahme eines Atomradius von $r = 10^{-8}$ cm* erhält man nun für

$$K = 2{,}7 \cdot 10^{19} \cdot \pi \cdot 10^{-16} = 8500.$$

Berechnet man andererseits die Zahl der auf 1 cm gebildeten Ionen, so findet man, da die Reichweite der α-Strahlen in H_2 etwa 17 cm beträgt:

$$k = \frac{1{,}5 \cdot 10^5}{17} = 8800.$$

Danach sieht es so aus, als ob jeder Zusammenstoß des α-Teilchens zu einer Ionisation führte, und es blieben dann keine Stöße mehr für die Lichtanregung übrig, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme doppelter Ionisierung bei einem Stoße machen wollte. Das Leuchten wäre in diesem Falle auf die H_2-Ionen beschränkt und entspräche dem Reaktionskontinuum dieser Ionen (siehe oben). Nun weiß man aber, daß die Elektronen aus den ionisierten Molekülen zum Teil mit sehr beträchtlichen Geschwindigkeiten herausfliegen. Man erhält, wie die neueren Nebelstrahlaufnahmen** sehr schön zeigen, δ-Strahlen im Gase, die infolge ihrer kinetischen Energie wiederum ionisieren. Die Zahl der Primärionisierungen durch α-Strahlen ist somit wesentlich geringer als 8800, und es verbleibt tatsächlich eine gewisse Zahl von Zusammenstößen, die der Lichtanregung und anderem dienen können oder aber überhaupt ohne Wirkung sind. Die Annahme, daß jedes Ion direkt durch ein α-Teilchen gebildet werde, würde für den Fall von Luft geradezu zu einem unmöglichen Resultat führen. Hier werden nämlich auf 1 cm Weg $\frac{1{,}5 \cdot 10^5}{3{,}85} = 39000$ Ionenpaare erzeugt. Die Zahl der überhaupt möglichen Zusammenstöße ist aber nicht wesentlich verschieden von der in H_2 (Wirkungsquerschnitt nicht wesentlich größer). Diese Überproduktion an Ionen läßt sich nun ohne weiteres durch die Bildung der δ-Strahlen erklären, ja muß geradezu als Anzeichen für die hierdurch bewirkte Sekundärionisierung angesehen werden. Der Auffassung, daß außer H_2 auch andere Gase durch α-Strahlen eine Leuchtanregung neben der Ionisierung erfahren, steht somit von dieser Seite aus nichts im Wege. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die nach der neuen elektrischen Zählmethode ausgeführten Ionisierungsmessungen an einzelnen α-Teilchen

* Korrekterweise sollte trotz der verschwindend kleinen Ausdehnung der α-Partikel deren Wirkungssphäre mit berücksichtigt werden, was durch Ansetzen eines etwas höheren Wertes für r geschehen könnte.

** D. Bose, ZS. f. Phys. **12**, 207, 1923.

hingewiesen*. Entsprechend der Variabilität der Elementarprozesse haben sich hier überraschend große Schwankungen der Ionisierungszahl ergeben, die, wie erwartet, von der Art der untersuchten Gase abhängen und geradezu ein Mittel zur Untersuchung des Wirkungsquerschnitts der Moleküle abzugeben scheinen.

Nach allem werden wir das Bild von der Einwirkung der α-Strahlen auf Gasmoleküle in folgender Weise aufs beste vervollständigen können: die α-Teilchen übertragen an die Elektronen der Moleküle alle möglichen Energiewerte, und zwar nicht nur von dem Minimalwert der Ionisierungsenergie an aufwärts (δ-Strahlen), sondern auch von da an abwärts (Leuchtanregung). Ferner geben sie größere und kleinere Energiebeträge an die Atomkerne ab (Atomzertrümmerung, Dissoziation bzw. Erzeugung von H-Strahlen, Wärme). Als sekundäre Wirkungen kommen hinzu die Ionisierung und Leuchtanregung durch die im Gas gebildeten δ-Strahlen und möglicherweise eine Lichtemission beim Zusammenstoß der + - Molekülionen mit den Gasmolekülen (Reaktionsleuchten).

Zusammenfassung:

Es wurde die Leuchtanregung von Luft, CO_2, O_2 und H_2 durch α-Strahlen untersucht. In allen Fällen wurde die Leuchtintensität unabhängig davon gefunden, ob die Ionen sich wieder vereinigen oder nicht. Für das Leuchten kommen somit nicht die Grenzkontinua, sondern die Anregung der zum Teil ultravioletten Banden (Bandenspektra mit großem Elektronenterm) und außerdem das Ionisations- bzw. Reaktionsleuchten der Molekülionen in Betracht.

Für die Leuchtintensität der verschiedenen Gase wurden Werte gefunden, die mit früheren Resultaten nicht übereinstimmen. Der Unterschied läßt sich durch die angewandte Untersuchungsmethode erklären. Frühere Beobachter ließen die Strahlen durch Quarz hindurchgehen, wodurch Strahlen unterhalb 220 mμ praktisch nicht zur Beobachtung gelangen konnten. Besonders groß ist nun der Unterschied bei H_2, das tatsächlich fast ebenso stark leuchtet wie Luft. Ein Teil der Strahlung liegt hier vermutlich weit im Ultravioletten, kommt also durch Quarz hindurch nicht zur Geltung. Zum Schluß werden noch die Energie- und Stoßverhältnisse bei den α-Partikeln näher betrachtet und in Beziehung zur Ionisierung und Leuchtanregung gesetzt.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1928.

* H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926 und **44**, 319, 1927.

Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte.

Von **G. Szivessy** und **Cl. Münster** in Münster i. W.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1928.)

Es wird ein verbessertes Verfahren angegeben, welches das Azimut der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte mit einer erheblich größeren Genauigkeit liefert, als die bisherigen Methoden.

§ 1. Wir denken uns einen Polarisationsapparat, bestehend aus polarisierendem und analysierendem Nicol, mit monochromatischer Parallelstrahlung beleuchtet und zwischen die Nicols senkrecht zum Strahlengang eine nach Art der Soleilschen Platte hergestellte sehr dünne Doppelquarzplatte gebracht; diese besteht somit aus zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Hälften, von welchen die eine rechts-, die andere linksdrehend ist und jede nur die eine Gesichtsfeldhälfte bedeckt. Wird mittels einer Lupe oder eines kleinen Beobachtungsfernrohres scharf auf die Trennungslinie der Doppelplatte eingestellt, so tritt nur dann „Halbschatten" ein, d. h. die beiden Gesichtsfeldhälften zeigen nur dann gleiche geringe Intensität, wenn die Schwingungsrichtung des Analysators senkrecht zur Schwingungsrichtung des Polarisators steht. Diese Doppelquarzplatte, welche zuerst von Nakamura in die Stauroskopie eingeführt wurde* und nach ihm als Nakamuraplatte bezeichnet wird, bildet daher ein sehr empfindliches Mittel zur genauen Kreuzung der Nicols.

§ 2. Bringt man nun bei gekreuzten Nicols zwischen Nakamuraplatte und Polarisator eine doppelbrechende Kristallplatte, deren Phasendifferenz Δ von $2m\pi$ ($m = 0, 1, 2, \ldots$) verschieden ist, in den Strahlengang, so zeigen die beiden Gesichtsfeldhälften im allgemeinen verschiedene Intensität; Halbschatten tritt nun dann wieder ein, wenn die doppelbrechende Kristallplatte so lange in ihrer Ebene gedreht wird, bis ihre Schwingungsrichtungen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammenfallen, deren Azimut bekannt ist. Die Nakamuraplatte kann somit auch zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen benutzt werden; sie kommt an Empfindlichkeit den übrigen hierzu dienenden Halbschatten-

* S. Nakamura, Centralbl. f. Min. 1905, S. 267; Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. (2) **4**, 26, 1907.

vorrichtungen, z. B. der Bravaisschen Doppelplatte, gleich*, ist letzterer aber insofern überlegen, als sie sich leichter einwandfrei herstellen läßt**.

Es sei J_0 die Intensität des aus dem Polarisator austretenden Lichtes, φ das Azimut der einen Schwingungsrichtung der doppelbrechenden Kristallplatte, bezogen auf die Schwingungsrichtung des Polarisators, $\pm\varrho$ das Drehungsvermögen der Nakamuraplatte; bezeichnen wir mit J_1 bzw. J_2 die Intensität des aus dem Analysator austretenden Lichtes in derjenigen Gesichtsfeldhälfte, welche von der rechts- bzw. linksdrehenden Hälfte der Nakamuraplatte bedeckt ist, so haben wir

$$J_{1,2} = J_0 \left| \sin^2 \varrho + \sin 2\varphi \sin 2(\varphi \pm \varrho) \sin^2 \frac{\Delta}{2} \right|, \tag{1}$$

wobei sich das obere Vorzeichen auf J_1, das untere auf J_2 bezieht. Für die Halbschattenempfindlichkeit h der Anordnung gilt bekanntlich ***

$$h = \left| \frac{\left(\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \varphi}\right)_0}{(J_{1,2})_0} \right|, \tag{2}$$

wobei $\left(\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \varphi}\right)_0$ bzw. $(J_{1,2})_0$ den Wert von $\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \varphi}$ bzw. $J_{1,2}$ für $\varphi = 0$ bedeutet. Aus (1) und (2) folgt

$$h = 4 \left| \operatorname{cotg} \varrho \right| \sin^2 \frac{\Delta}{2}. \tag{3}$$

die Halbschattenempfindlichkeit wird also bei gegebenem Δ um so größer, je kleiner ϱ, d. h. je geringer die Dicke der Nakamuraplatte ist.

§ 3. Fällt eine elliptisch polarisierte Welle auf die Nakamuraplatte, so läßt sich unschwer zeigen, daß die Halbschattenempfindlichkeit um so größer wird, je geringer die Elliptizität der auffallenden Welle ist, d. h. je weniger ihr Polarisationszustand vom geradlinigen abweicht.

Nun ist bei der in § 2 angegebenen Anordnung für ein von Null verschiedenes φ das auf die Nakamuraplatte fallende Licht elliptisch

---

* Vgl. hierzu F. E. Wright, Sill. Journ. (4) **26**, 349, 1908.

** Die Bravaissche Doppelplatte ist nur dann einwandfrei, wenn die entsprechenden Schwingungsrichtungen in beiden Hälften genau senkrecht zueinander stehen, was nur sehr schwer erreicht werden kann. Die für uns von verschiedenen Firmen mit großer Sorgfalt hergestellten Bravaisschen Platten erfüllten diese Bedingung nicht vollständig; am besten war noch eine von Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H., gelieferte. Dagegen waren die von dieser Firma bezogenen Nakamuraplatten sämtlich völlig einwandfrei

*** Vgl. z. B. Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus.. Herausgegeben von L. Graetz, IV, 397, 1920.

polarisiert; es läßt sich aber in nahezu linear polarisiertes überführen, wenn man zwischen doppelbrechende Kristallplatte und Nakamuraplatte eine Viertelwellenlängenplatte bringt, deren eine Schwingungsrichtung mit der Schwingungsrichtung des Polarisators zusammenfällt, da dann bei kleinem φ die Achsenrichtungen der Schwingungsellipse nur wenig von den Schwingungsrichtungen der Viertelwellenlängenplatte abweichen. Man erhält für diese Anordnung durch eine einfache Rechnung bei Benutzung der in § 2 angegebenen Bezeichnungen

$$J_{1,2} = J_0 \left\{ \sin^2 \varrho + \sin 2\varphi \sin 2(\varphi \pm \varrho) \sin^2 \frac{\Delta}{2} \right.$$
$$\left. \pm \sin 2\varphi \sin 2\varrho \sin \frac{\Delta}{2} \left(\cos \frac{\Delta}{2} - \sin \frac{\Delta}{2} \cos 2\varphi \right) \right\};$$

hieraus folgt für die Halbschattenempfindlichkeit h'

$$h' = \left| \frac{\left(\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \varphi} \right)_0}{(J_{1,2})_0} \right| = 4 \left| \operatorname{cotg} \varrho \sin \frac{\Delta}{2} \cos \frac{\Delta}{2} \right| . \qquad (4)$$

Aus (3) und (4) ergibt sich

$$\frac{h'}{h} = \operatorname{cotg} \frac{\Delta}{2};$$

es wird demnach $h' > h$ für $\Delta < \frac{\pi}{2}$, d. h. die Halbschattenempfindlichkeit wird durch Einführen der Viertelwellenlängenplatte vergrößert, wenn der Gangunterschied der untersuchten doppelbrechenden Kristallplatte kleiner ist als eine Viertelwellenlänge. Im übrigen wird h'/h um so größer, die Überlegenheit der durch Einführung der Viertelwellenlängenplatte verbesserten Anordnung um so stärker, je kleiner Δ ist.

Durch eine Fehlerrechnung läßt sich leicht nachweisen, daß dieses Ergebnis auch bestehen bleibt, wenn der Gangunterschied der Viertelwellenlängenplatte etwas von $\lambda/4$ abweicht oder ihre Schwingungsrichtungen nicht genau mit den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols zusammenfallen.

§ 4. Die endgültige Anordnung zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte ergibt sich somit aus Fig. 1, in welcher P den Polarisator, A den mit P gekreuzten Analysator, K die doppelbrechende Kristallplatte, V die im Azimut 0 stehende Viertelwellenlängenplatte, N die Nakamuraplatte und F das

Beobachtungsfernrohr bedeutet, mit dem auf die Trennungslinie von N eingestellt wird; die Pfeilrichtung gibt die Richtung der auffallender Parallelstrahlung an. Die Platte K ist an einem drehbaren Teilkreise angebracht und wird so lange in ihrer Ebene gedreht, bis Halbschattenstellung erzielt ist; die Auslöschungsrichtungen von K fallen dann mit den Schwingungsrichtungen von P und A zusammen.

Die größere Meßgenauigkeit, die sich mit dieser verbesserten Anordnung erzielen läßt, ergeben die in Tabelle 1 zusammengestellten Beobachtungen*. Als Lichtquelle diente die parallel gemachte grüne Strahlung

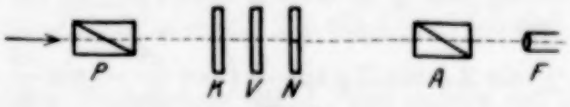


Fig. 1.

(Wellenlänge $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$) einer Quarzquecksilberlampe; K war ein dünnes Glimmerplättchen, dessen Phasendifferenz bei dieser Wellenlänge $\Delta = 0{,}069 \cdot 2\pi$ betrug. Die benutzte Nakamuraplatte war in vorzüglicher Ausführung von Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H., geliefert ($\varrho = 2^0\,02'$ für $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$); als Viertelwellenlängenplatte diente ein Soleilscher Kompensator, der für die benutzte Strahlung auf $\lambda/4$ eingestellt war. An dem Teilkreis, der K trug, konnten halbe Minuten abgelesen werden.

Tabelle 1.

	I	II
	68° 50,5′	68° 46,5′
	68 45	68 46
	68 49	68 46
	68 46,5	68 47,5
	68 42	68 45,5
	68 54	68 45,5
	68 42	68 46
	68 44	68 46
	68 45	68 45,5
	68 51	68 45
Mittel	68° 47′	68° 45,9′
Mittlerer Fehler des Mittels	± 1,3′	± 0,22′

* Die Messungen wurden mit einem Polarisationsapparat ausgeführt, der anläßlich einer anderen, hier im Gange befindlichen Untersuchung von der Notgemeinschaft beschafft und mit Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft vervollständigt wurde; beiden Körperschaften gestatten wir uns schon an dieser Stelle hierfür unseren besten Dank auszusprechen.

Messungsreihe I bezieht sich auf den Fall, daß sich außer K nur die Nakamuraplatte N im Strahlengang befand; bei Messungsreihe II war außer K und N auch noch die Viertelwellenlängenplatte V eingeführt. Die angegebenen Zahlen sind die Teilkreisablesungen von K in einer Halbschattenstellung.

Wie man sieht, bedingt das Einbringen der Viertelwellenlängenplatte schon bei der hier benutzten, nicht besonders schwach doppelbrechenden Platte K eine erhebliche Steigerung der Einstellungsgenauigkeit.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, Dez. 1927.

Über das Intensitätsverhältnis der *D*-Linien.

Von **W. Lochte-Holtgreven** in Göttingen*.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1927.)

Das theoretisch geforderte Intensitätsverhältnis der *D*-Linien stellt sich in der Fluoreszenz bei Anregung mit dem Licht einer *D*-Linie unter der Wirkung von Atomstößen ein. Bei Atomstoß von Gasen, die die Fluoreszenz stark auslöschen, läßt sich das bekannte Intensitätsverhältnis der *D*-Linien nicht erreichen. Unter den bestehenden Versuchsverhältnissen läßt sich die relative Häufigkeit der Stöße, die den strahlungslosen Übergang in den Grundzustand erzwingen mit derjenigen vergleichen, die für die Übergänge in das benachbarte $2\,p$-Niveau gilt. Zusammenstöße mit Na und K erweisen sich rund 200 mal wirksamer als Zusammenstöße mit Edelgas.

Problemstellung. Nachdem durch die Untersuchungen der Utrechter Schule** das ganzzahlige Verhältnis der Intensitäten der Multiplettlinien festgestellt worden ist, sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, um experimentell, sowie theoretisch*** diese fundamentale Gesetzmäßigkeit zu studieren. Für einfache Fälle ist durch diese Untersuchungen eine vollkommene Klärung erreicht. Für die Resonanzdubletts der Alkalien hat man danach anzunehmen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für beide, den Linien zugehörende Energieniveaus, gleich ist. Das ganzzahlige Verhältnis der Intensitäten dieser Linien beruht dann darauf, daß die statistischen Gewichte der angeregten Zustände, das heißt also die Zahl der angeregten Atome in den beiden Zuständen verschieden ist, und zwar ist das Verhältnis in diesem Falle 2 : 1.

In der Tat hat man bei den *D*-Linien des Natriums schon sehr frühzeitig experimentell das Intensitätsverhältnis 1 : 2 für $D_1 : D_2$ erhalten. Dabei wurden die Bestimmungen in Absorption und auch in Emission ausgeführt.

Zu erwähnen sind Absorptionsmessungen vermittelst der anormalen Dispersion in der unmittelbaren Liniennähe (Roschdestwensky****), vermittelst der Magnetorotation (Senftleben†, Minkowski) und vermittelst des Absorptionsverlaufes im Innern der Linien (Füchtbauer

---

* Erschienen als Göttinger Dissertation.

** L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **24**, 41, 1924; H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ebenda **23**, 258, 1924; Zusammenfassung bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 649.

*** F. Hund, Linienspektren 1927.

**** D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912.

† H. Senftleben, ebenda **47**, 949, 1915.

und Schell)*. Messungen in Emission wurden an Flammen von Ladenburg und Jakob**, von Dorgelo und Oudt*** angestellt.

Trotz der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gibt es hier noch eine Fragestellung, die sich experimentell beantworten läßt. Sie lautet: Wie kommt unter den verschiedenen Anregungsbedingungen (elektrische Entladung, Flammenleuchten, Fluoreszenz) die Regulierung der Häufigkeit der angeregten Atome nach ihrem Quantengewicht zustande? Daß es sich hier nicht um eine triviale Fragestellung handelt, mag aus der Besprechung eines Beispiels folgen:

Nehmen wir an, es handelt sich um ein Alkalidublett, das durch Elektronenstoß angeregt werden soll und welches das Intensitätsverhältnis der Linien 1 : 2 zeigen soll. Dann lassen sich, sobald das Dublett, wie es etwa beim Cäsium der Fall ist, etwas weiter aufgespalten ist, leicht die Bedingungen angeben, unter denen man experimentell zu Werten der Intensitätsverteilung kommen muß, die von den theoretisch geforderten extrem abweichen. Man braucht nur so vorzugehen, wie es in den ersten Untersuchungen zur Anregung der Resonanzlinie**** geschehen ist, um das langwelligere Glied des Dubletts praktisch allein zu erhalten. Unter diesen Bedingungen wird nämlich die Elektronengeschwindigkeit im Gase nicht über den Wert anwachsen können, der für die energetisch niedrigere Anregungsstufe (in diesem Falle die langwelligere Linie des Resonanzdubletts) benötigt wird. Naturgemäß liegen im gewöhnlichen Entladungsrohr die Verhältnisse nicht so extrem, da hier, wie das Auftreten schwerer anregbarer Spektrallinien zeigt, auch größere Elektronengeschwindigkeiten vorkommen müssen. Jedoch wird man auch hier nicht erwarten dürfen, daß das Intensitätsverhältnis von Linien mit verschieden hohen Anregungsstufen nur durch die Übergangswahrscheinlichkeiten und Quantengewichte geregelt wird, sondern auch durch die Verteilung der Geschwindigkeit der anregenden Elektronenstöße, die von den Entladungsbedingungen, insbesondere von dem Verhältnis Druck zu Feldstärke abhängt. Wenn trotzdem im Entladungsrohr bei den Multipletts im allgemeinen die theoretisch geforderten Intensitätsverhältnisse gefunden werden, so liegt das zum größten Teil daran, daß sich die Energieniveaus der Multipletts im allgemeinen wenig voneinander unterscheiden, so daß gleichviel Elektronen mit passender Energie zu ihrer Anregung zur Verfügung stehen. Außerdem

* Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.
** H. Jakob, Naturwissensch. **13**, 906, 1925.
*** F. W. Oudt, ZS. f. Phys. **33**, 656, 1925.
**** J. Franck und G. Hertz, Verh. D. Phys. Ges. **16**, 457, 1914.

aber muß man der Vermutung Ausdruck geben, daß als weiteres regulierendes Prinzip die Zusammenstöße atomarer Gebilde verschiedener Anregungsstufen untereinander in Betracht kommen.

In der folgenden Arbeit soll dieser Einfluß für Anregungszustände, die energetisch nicht weit voneinander entfernt sind, näher studiert werden. Dabei werden die Anregungsbedingungen so gewählt, daß ohne Einwirkung der Zusammenstöße eine extreme Abweichung von der theoretisch geforderten Intensitätsverteilung sich ergibt.

Zu einer derartigen Untersuchung erscheint die Fluoreszenz der Gase besonders geeignet, da man die Anregung diskreter Terme durch monochromatische Einstrahlung völlig in der Hand hat. Insbesondere aber bietet die Resonanzstrahlung, bei der Energieaustausch nur zwischen der niedrigsten Anregungsstufe und dem Grundzustande vor sich geht, übersichtliche Verhältnisse. Beim Natrium, dessen Dampfdruck bei bequemen Temperaturen (170° C) die Beobachtung der Resonanzstrahlung gestattet, haben die Komponenten des Resonanzdubletts einen Abstand von nur 6 Å. Dies entspricht einer Energiedifferenz der Ausgangsterme von nur 0,002 Volt. Bereits bei Zimmertemperatur verfügt ein Gasatom infolge der Molekularbewegung über eine Energie von 0,02 Volt. Bei den in Betracht kommenden Temperaturen des Natriumdampfes ist die mittlere Energie eines Atoms bereits 0,03 Volt. Die translatorische Energie, die bei wechselseitigen Zusammenstößen der Atome auch in Anregungsenergie verwandelt werden kann, reicht also völlig aus, um das den *D*-Linien entsprechende Energieintervall zu überbrücken. Es sollte daher möglich sein, allein unter der Einwirkung der Zusammenstöße das Verhältnis 1 : 2 für die beiden *D*-Linien zu erzielen, selbst wenn man nur mit einer *D*-Linie anregt. Dabei werden Stöße erster Art, die Atome aus dem energieärmeren $2\,p_2$-Niveau in das höhere $2\,p_1$-Niveau überführen, die Hauptrolle spielen, wenn man mit D_1 einstrahlt und Stöße zweiter Art, die von dem höheren zu dem tieferen Niveau führen, wenn man mit D_2 einstrahlt. Qualitativ ist dieser Effekt von Wood* schon beobachtet worden. Er erhielt bei niedrigen Natriumdampfdrucken und Entfernung jedes Fremdgases bei Anregung mit nur einer der *D*-Linien in der Fluoreszenz auch nur diese Linie. Bei Zusatz von Wasserstoff und Edelgas und auch bei höheren Natriumdampfdrucken traten beide *D*-Linien auf. Die Deutung dieser letzteren Tatsache wird weiter unten besprochen werden. Sie verdient hervorgehoben zu werden, da der Natriumdampfdruck bei den von Wood

* R. W. Wood, Phil. Mag. 27, 1018, 1914.

angewandten Temperaturen nur etwa 10^{-3} mm betrug, so daß an gewöhnliche gaskinetische Zusammenstöße angeregter Atome vor ihrer Emission nicht zu denken ist.

Zur Lösung unserer Problemstellung wurden daher die Woodschen Versuche wiederholt und quantitativ ausgebaut, wobei besonderer Wert auf die Stärke des Einflusses verschiedener Gase gelegt wurde.

Apparatur. Die benutzte Apparatur zeigt schematisch die Fig. 1. Die Strahlen der Lichtquelle L werden vermittelst einer Linse auf einen Brennpunkt konzentriert, der durch eine Blende von etwa 1 mm Öffnung definiert ist. Das durch den Kondensor K parallell gemachte Strahlenbündel durchsetzt dann die zwei Nicol N_1 und N_2 und einen Quarzkristall passender Dicke Q, der senkrecht zur optischen Achse geschnitten

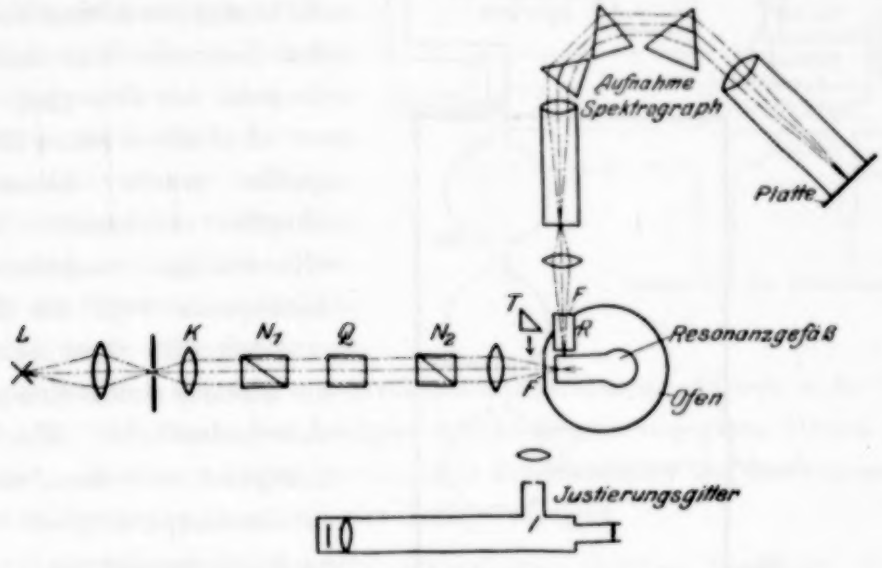


Fig. 1.

ist. Mit dieser von Wood angegebenen Methode* gelingt es, je nach Wahl das Licht der D_1- oder D_2-Linie allein durchzulassen**. Durch ein Fenster gelangt die anregende Strahlung in das im Ofen befindliche Resonanzgefäß. Die Resonanzstrahlung wurde durch ein seitlich im Ofen befindliches Fenster und das Röhrchen R, welches zur Abblendung der Streustrahlung diente, beobachtet, bzw. mit einem sehr lichtstarken Drei-

* R. W. Wood, Phil. Mag. **27**, 1018, 1914.

** Die anregende Strahlung ist also linear polarisiert. Da die Polarisation des Fluoreszenzlichtes gegen Zusammenstöße außerordentlich empfindlich ist, so konnte bei den hier benutzten Gasdrucken der Einfluß der Polarisation außer Betracht bleiben.

prismenspektrograph der Firma Steinheil (München) in hoher Dispersion photographiert.

Das Resonanzgefäß (Fig. 2, in der Zeichnung im Schnitt) bestand aus Gundelachglas. Ein flacher Boden ließ die erregende Strahlung möglichst ohne Verluste ins Innere treten. Durch den Hahn *H* konnte das Resonanzgefäß mit der Pumpe verbunden oder mit Gas gefüllt werden. Da der Hahn sich naturgemäß außerhalb des Ofens befinden mußte, destillierte das Natrium langsam aus dem Resonanzgefäß heraus. Einige angeblasene Kugeln, die noch mit im Ofen geheizt wurden und ebenfalls Natrium enthielten, sorgten dafür, daß das Abdestillieren des Natriums nur äußerst langsam vor sich ging.

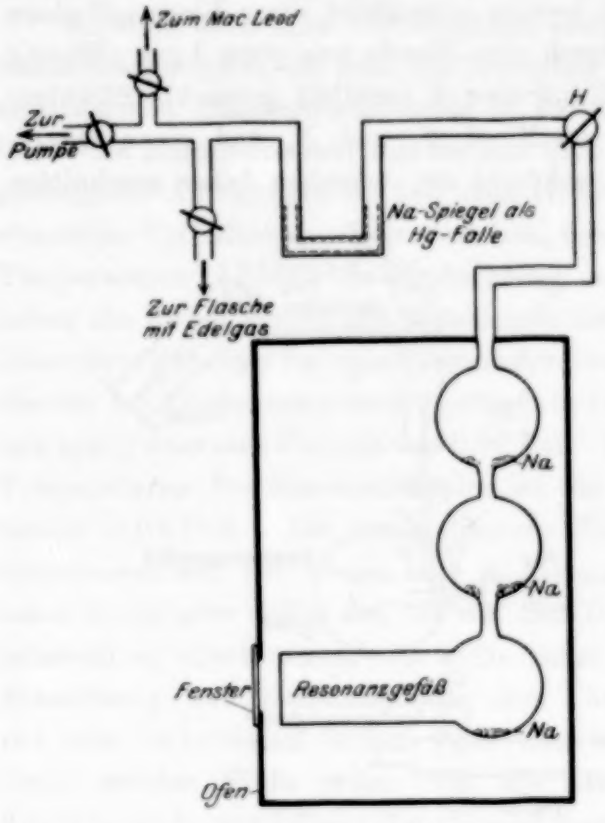


Fig. 2.

Auf die primäre Lichtquelle wurde besondere Sorgfalt verwandt. Die erforderliche punktförmige Lichtquelle (vgl. die Konzentration der Strahlung auf die Blende) mußte eine ganz außerordentliche Flächenhelligkeit aufweisen, damit es überhaupt möglich war, nach Aussonderung einer *D*-Linie noch eine Fluoreszenzhelligkeit zu erzielen, die sich in bequemen Belichtungszeiten in der erforderlichen hohen Dispersion photographieren ließ. Die Lichtquelle ist die von Cario und Verfasser angegebene Resonanzlampe *. Jedoch wurde die Lampe entsprechend den sehr hohen Anforderungen für hohe Entlastungsstromstärken umgebaut. Auch erwies es sich als notwendig, die Einschmelzungen der Zuleitungsdrähte sämtlich aus dem Ofen herauszulegen, da die Einschmelzgläser (Pyrex-Wolfram) bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Natriumdämpfen leicht springen. Die endgültige Form zeigt die Fig. 3. Wie

* G. Cario und W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927.

bei der früher beschriebenen Resonanzlampe sorgt eine Zirkulation von Edelgas für die Beseitigung der Selbstumkehr. Da die Natriumatome durch das entgegenströmende Edelgas und durch den Schlitz *S* abgesaugt werden, vermeidet man, daß dem leuchtenden Natriumdampf eine Schicht kälteren Dampfes vorgelagert ist. Die Kathode bildet jetzt ein großer Zylinder *Z* aus im Vakuum geschmolzenem Nickelblech (geliefert von der Firma Heraeus), der fähig ist, Stromstärken bis zu $^1/_2$ Amp. in der Entladung aufzunehmen. Das Natrium befindet sich in einem Ansatzrohr und wird während des Betriebes dauernd in die Lampe hineindestilliert. Die ganze Lampe befindet sich in einem Ofen, der auf etwa 200° geheizt wird. Der das Natrium enthaltende Ansatz wird in einem besonderen Ofen auf etwa 350° erhitzt. Es empfiehlt sich, noch eine dritte Zuleitung direkt in das Ansatzrohr hineinzuverlegen. Man kann dann für kurze Zeit den Lichtbogen direkt über dem Natrium als Kathode brennen lassen. Die mit dem Auftreten des Kathodenfalles verbundene Erhitzung reinigt die Oberfläche des Natriums vorzüglich, so daß man mit Sicherheit den der äußeren Heizung entsprechenden Natriumdampfdruck in der Lampe hat. Als zirkulierendes Edelgas wurde Argon von etwa 10 mm Druck benutzt. In dieser Form wurden 300 Brennstunden bei der angegebenen starken Beanspruchung mit der Lampe erreicht.

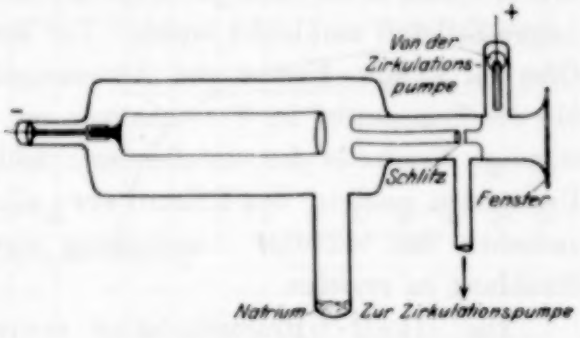


Fig. 3.

Das Resonanzgefäß wurde mit reinstem Natrium beschickt. Von der Aufbewahrung herrührende Schwerölreste und eingeschlossene Gase wurden durch Vorreinigung* entfernt, dann wurde das Natrium unter häufigem Destillieren in das Resonanzgefäß hineingebracht. Die erste Aufnahme diente jeweils dazu, festzustellen, ob tatsächlich nur eine *D*-Linie im Resonanzleuchten erschien. Es folgte dann eine Serie von fünf bis sechs Aufnahmen, wobei das Resonanzgefäß durch den Hahn mit Zusatzgasen von verschiedenen Drucken gefüllt wurde. Die Drucke wurden vermittelst eines Mac Leods mit großem Meßbereich und, wenn es sich um höhere Drucke handelte, am einfachen Manometer abgelesen. Die Verbindung

* L. Dunoyer, Le Radium **9**, 1, 1912.

zur Pumpe führte über ein *U*-Rohr mit Natriumspiegel*, der von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Er diente dazu, die Quecksilberdämpfe abzufangen. Nach fünf bis sechs Aufnahmen wurde das Resonanzgefäß stets wieder auf Hochvakuum ausgepumpt.

In den Strahlengang ließ sich bei *T* ein total reflektierendes Prisma einschalten, welches das Licht der Primärlampe direkt in ein kleines Plangitter mit Autokollimation reflektierte. Auf diese Weise konnte die einfallende Strahlung auf exakte Auslöschung der einen *D*-Linie hin kontrolliert werden. Diese Kontrolle wurde auch während der Aufnahmen etwa alle 20 Minuten ausgeübt, um etwaige Justierungsfehler, die infolge inkonstanter Temperatur des Quarzkristalles hätten eintreten können, zu beseitigen. Der Quarzkristall war überdies zum besseren Wärmeschutz in ein innen geschwärztes Asbestrohr gebracht, das von vielen Lagen Zellstoff umkleidet wurde. Vor den Aufnahmen wurden sämtliche Öfen für Pumpe, Lampe und Resonanzgefäß etwa $1^1/_2$ Stunden geheizt, bis die Temperatur im Versuchsraum nur noch sehr langsam stieg. Die ständige Kontrolle der einfallenden Strahlung ergab, daß es unter diesen Umständen genügte, den Kristall etwa alle 1,5 Stunden sehr wenig nachzudrehen, um ständige Auslöschung einer *D*-Linie in der erregenden Strahlung zu erzielen.

Die Hauff-Ultrarapidplatten erwiesen sich infolge ihrer hohen Empfindlichkeit für die Aufnahmen am geeignetsten. Sensibilisiert wurde mit Pinaverdol oder auch Pinachrom. Der Farbstoff wurde nach dem Sensibilisieren mit Alkohol aus der Gelatine wieder ausgewaschen, um höchste Empfindlichkeit zu erzielen**. Die Belichtungszeiten bewegten sich zwischen 30 Minuten und drei Stunden, je nach der durch das Zusatzgas bewirkten Auslöschung und damit verbundenen Abnahme der Fluoreszenzhelligkeit. Die Platten wurden mit dem selbstregistrierenden Photometer mit der Koch-Goosschen Kompensationszelle zum Teil in Hamburg, zum Teil in der Göttinger Sternwarte ausgemessen, wofür ich beiden Instituten großen Dank schulde. Der Übergang von den Plattenschwärzungen zu den Intensitäten wurde durch das Anbringen einer Reihe von Intensitätsmarken mit bekanntem Schwärzungsverhältnis*** auf jeder Platte ermittelt. Die Intensitätsmarken wurden mit gleicher

---

* F. E. Pointdexter, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 629, 1924.

** Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms. Bd. I, (v. Angerer) S. 441. Leipzig 1926.

*** Siehe z. B. Phys. ZS. **26**, 756, 1925. Zusammenfassender Bericht von H. B. Dorgelo.

Wellenlänge, gleicher Dispersion und gleicher Belichtungszeit auf denselben Platten mit einem zweiten Spektrographen aufgenommen. Als Zusatzgase

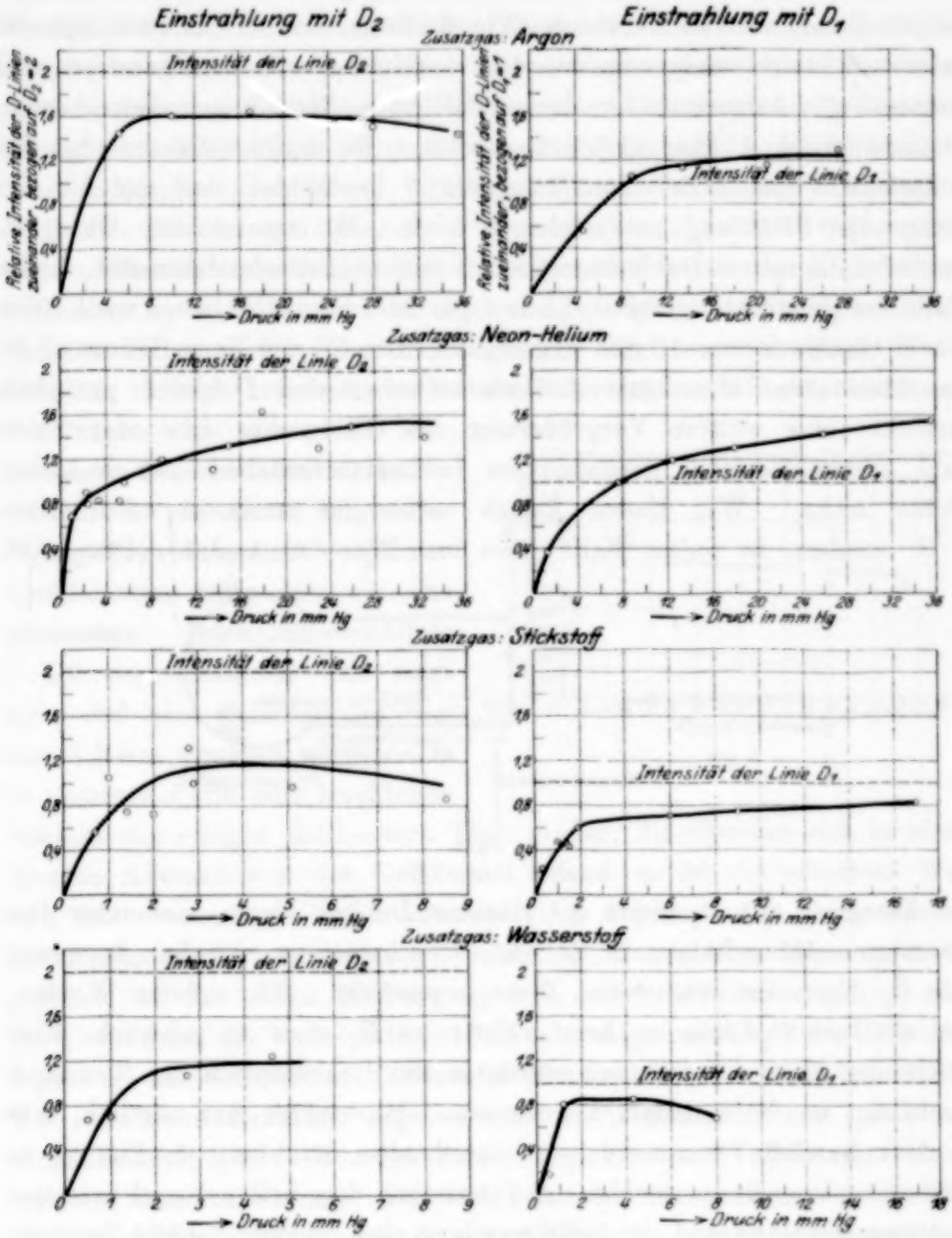

Einstrahlung mit D_2
Einstrahlung mit D_1
Zusatzgas: Argon
Zusatzgas: Neon-Helium
Zusatzgas: Stickstoff
Zusatzgas: Wasserstoff
Intensität der Linie D_2
Intensität der Linie D_1
Relative Intensität der D-Linien zueinander, bezogen auf $D_2 = 2$
Relative Intensität der D-Linien zueinander, bezogen auf $D_1 = 1$
Druck in mm Hg

Fig. 4. Kurve 1 bis 8.
Relative Intensität der *D*-Linien in Abhängigkeit vom Druck zugesetzten Gases.

wurden Argon, Neon-Helium, Stickstoff und Wasserstoff benutzt. Die Edelgase wurden in Glasflaschen spektralrein bezogen und ohne besondere Reinigung verwandt. Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumacid

im Hochvakuum gewonnen und Wasserstoff durch ein Paladiumrohr aus der Wasserstofflamme eingelassen.

Resultate. Die Resultate, die bei Edelgaszusatz erhalten wurden, zeigen die oberen vier Kurven der Fig. 4. Es wurde hier das Verhältnis der beiden D-Linien zueinander bei den einzelnen Gasdrucken gemessen und jedesmal die Intensität der der einfallenden Strahlung entsprechenden D-Linie gleich 1 bzw. gleich 2 gesetzt. Es ergibt sich zunächst der erwartete Verlauf: Bei dem Gaszusatz 0 beobachtet man nur die der erregenden Strahlung entsprechende Linie. Mit wachsendem Gasdruck erscheint die andere Dublettkomponente mitz unehmender Intensität, die im Falle der Einstrahlung der D_1-Linie sogar bald zur intensiveren wird. Von einem Gasdruck von 15 mm Argon bzw. etwa 20 mm Neon-Helium ab ist das stationäre Intensitätsverhältnis zwischen den D-Linien praktisch erreicht; eine weitere Vergrößerung des Gasdruckes bzw. der Stoßzahl ändert an dem gegenseitigen Intensitätsverhältnis der D-Linien nichts mehr. Wir finden jedoch nicht das erwartete Verhältnis 1 : 2, sondern in jedem Falle etwa den Wert zu 1 : 1,3. Das heißt,

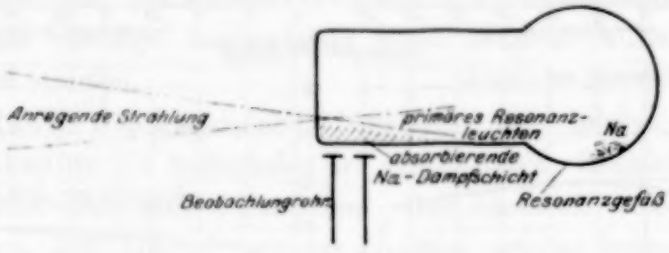


Fig. 5.

bei Anregung mit D_1 bleibt die stärkere D-Linie ebenso viel unter dem erwarteten Intensitätswerte 2, wie die schwächere sich bei Anregung mit D_2 über den erwarteten Wert hinaushebt. Mit anderen Worten: Die stärkere D_2-Linie erscheint relativ zu D_1 stets zu schwach. Eine Erklärung dieser Erscheinung wurde in der Reabsorption der Resonanzstrahlung im Natriumdampf gefunden. Beobachtet man nämlich, wie es hier geschah, senkrecht zur einfallenden Strahlung (s. Fig. 5), so läßt es sich nicht vermeiden, daß zwischen dem hellen Kegel primärer Resonanzstrahlung und der Gefäßwandung eine schmale Schicht Natriumdampf gelagert ist, die ihrerseits wiederum die stärkere Natriumlinie stärker absorbiert als die schwächere, so daß das beobachtete Intensitätsverhältnis zuungunsten von D_2 verschoben wird.

Um entscheiden zu können, ob diese Überlegung zur Erklärung der Abweichung ausreichte, mußte die Größe der Reabsorption unter den be-

stehenden Verhältnissen ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde aus der anregenden Strahlung vermittelst einer Blende ein wohl definiertes, schmales Strahlenbündel ausgesondert und ebenso die Beobachtung durch Blenden auf einen Punkt beschränkt. Es wurden dann im reinen Natriumdampf (ohne Gaszusatz) eine Reihe von Aufnahmen gemacht, das Resonanzgefäß wurde von Aufnahme zu Aufnahme um einen genau gemessenen Betrag verschoben und so eine bekannte Schichtdicke absorbierenden Natriumdampfes dem Kegel primärer Resonanzstrahlung vorgelagert. Nach den Beziehungen $J = J_0 . e^{-\alpha x}$ und $J = J_0 . e^{-\alpha(x+h)}$ (h = bekannte absorbierende Schichtdicke in Millimeter) wurde der Absorptionskoeffizient $\alpha_1 = 0{,}35\ \text{mm}^{-1}$ für D_1 und $\alpha_2 = 0{,}6\ \text{mm}^{-1}$ für D_2 bestimmt. Nehmen wir an, daß bei den Messungen mit Edelgaszusatz sich in Wahrheit das richtige Intensitätsverhältnis 1 : 2 eingestellt habe, so können wir fragen, eine wie große vorgelagerte Schicht absorbierenden Natriumdampfes unter Zugrundelegung der gemessenen Absorptionskoeffizienten nötig ist, um das gemessene Intensitätsverhältnis 1 : 1,3 vorzutäuschen. Es zeigt sich, daß eine Schichtdicke von nur 1,3 mm genügen würde. Da in unserem Falle eine leuchtende Schicht von einigen Millimetern Tiefe vorlag, die überdies sich in einem kleinen Abstand von der Gefäßwand befand, so ist der erhaltene Wert von der erwarteten Größenordnung. Um experimentell diesen Einfluß der Reabsorption möglichst herabzudrücken, wurde eine Messung durchgeführt, bei der durch Anbringung von engen Blenden möglichst nahe der Gefäßwand die leuchtende Schicht schmal gemacht und die Zwischenlagerung absorbierenden Natriumdampfes möglichst vermieden wurde. Die erhaltenen Resultate ergeben sich aus Fig. 6, Kurve *b*. Die miteingezeichnete Kurve *a* zeigt zum Vergleich den Verlauf der Kurve mit der alten Anordnung. Man sieht, daß der mit wachsendem Gasdruck sich einstellende Wert sich dem Verhältnis 2 : 1 sehr stark annähert. Auffällig ist hier der auch schon in Kurve 4 sich andeutende Abfall des Verhältnisses von $D_1 : D_2$ nach Erreichung eines Maximalwertes. Die Erklärung ist darin gelegen, daß die Tiefe der Schicht des fluoreszierenden Natriumdampfes nicht allein durch den geometrischen Verlauf der Primärstrahlen gegeben ist, sondern daß das Strahlenbündel der primären

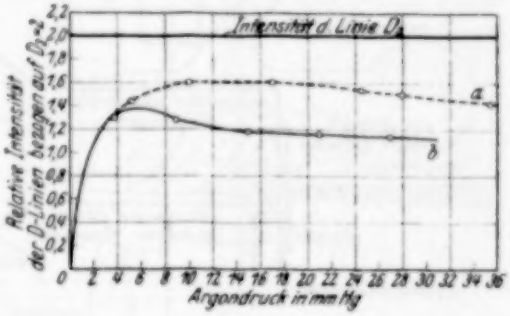


Fig. 6.

Fluoreszenz von einer Aureole sekundärer und tertiärer Fluoreszenz umgeben ist (siehe Fig. 7). Da, wie weiter unten behandelt werden soll, die Intensität der sekundären und noch mehr der tertiären Fluoreszenz bei Gaszusatz schneller abnimmt als die der primären, so nimmt mit wachsendem Gasdruck die Tiefe der leuchtenden Schicht ab und nähert sich derjenigen, die durch die geometrischen Verhältnisse der Primärstrahlung bedingt ist. Der Grenzwert der Intensität von 2 : 1,15 läßt nach der obigen Berechnungsweise auf eine absorbierende Schicht von im Mittel 0,47 mm schließen, während nach den geometrischen Verhältnissen der Wert etwa $^1/_2$ mm sein sollte. Man darf daher sagen, daß bei Vermeidung der Reabsorption der theoretische Wert von 1 : 2 mit dem experimentell erhaltenen in genügend guter Übereinstimmung ist.

Die Resultate bei Zusatz von Stickstoff und Wasserstoff sind in den unteren vier Kurven der Fig. 4 niedergelegt. Stickstoff und Wasserstoff löschen die Fluoreszenz des Natriums besonders stark aus*. Wir haben also außer den Stößen, die Übergänge zwischen den p-Niveaus ergeben, in überwiegender Anzahl die auslöschenden Stöße, die einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand bewirken. Wir dürfen also nicht erwarten, daß sich das bekannte Intensitätsverhältnis der D-Linien unter diesen Bedingungen einstellt. Zum Beispiel würde man, wenn jede Einwirkung eines Stickstoffmoleküls auf ein angeregtes Natriumatom den Übergang in den Grundzustand ergeben würde, bei Zusatz dieses Gases nur eine Abschwächung des Fluoreszenzlichtes der eingestrahlten Linie und kein Auftreten der anderen Dublettkomponente erhalten. Dementsprechend bleibt bei Zusatz von Stickstoff und Wasserstoff die der anregenden Linie entsprechende Dublettkomponente in der Fluoreszenz stets die stärkere.

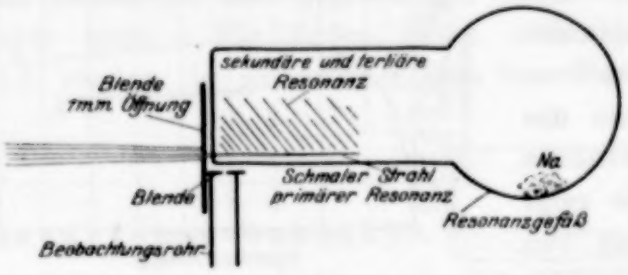


Fig. 7.

Wie weiter oben erwähnt, wird durch Gaszusatz die Intensität der sekundären und tertiären Fluoreszenz wesentlich mehr geschwächt als wie die der primären. Bei Zusatz von stärker auslöschenden Gasen wie Stickstoff und Wasserstoff ist das Phänomen besonders auffällig. Schon

* R. Mannkopf, ZS. f. Phys. **36**, 315, 1926.

bei etwa 1 mm Druck ist die die primäre Fluoreszenz umgebende Aureole vollkommen verschwunden. Da der Halbwertsdruck der primären *D*-Linien-Fluoreszenz für Stickstoff nach Mannkopf 1,6 mm beträgt, so ist daraus die starke Beeinflussung der Resonanzstrahlung höherer Ordnung erklärlich. Stickstoff und Wasserstoff eignen sich nicht zur quantitativen Messung dieses Effektes. Ersterer wegen der sehr schnellen Intensitätsabnahme der Aureole und Wasserstoff überdies nicht wegen des Eintretens von Hydridbildung, die den Druck nicht über längere Zeit konstant bleiben läßt. Bei Argonzusatz konnten jedoch einige Messungen durchgeführt werden, aus denen die stärkere Auslöschung der Aureole gegenüber der primären Fluoreszenz ersichtlich ist. Gleichzeitig wurden die Messungen benutzt, um das Intensitätsverhältnis von D_1 zu D_2 auch in der sekundären Fluoreszenz zu studieren. Die Anordnung der Messungen ergibt sich aus der Fig. 8.

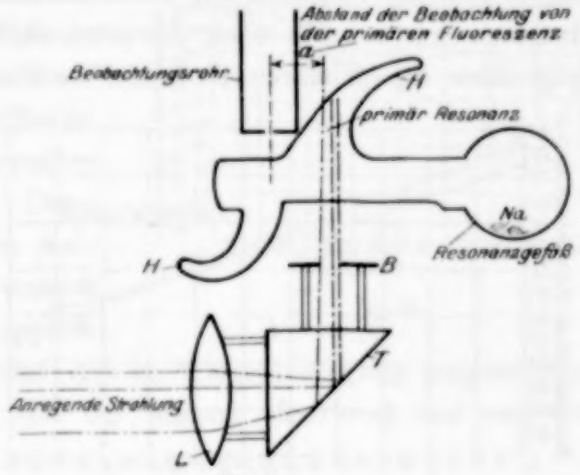


Fig. 8.

Die anregende Strahlung wird durch eine Linse *L* und ein total reflektierendes Prisma *T* von der Seite auf das Resonanzgefäß konzentriert. Eine in den Strahlengang gebrachte Blende *B* sorgte für scharfe seitliche Begrenzung der anregenden Strahlung. Von der entgegengesetzten Seite konnte die Fluoreszenz wieder durch eine in ein Röhrchen eingesetzte Blende photographiert werden. Zur Vermeidung der Reflexe an der Wand des Resonanzgefäßes wurde dieses mit zwei als Lichtfallen dienenden Hörnern *H* versehen; überdies war das Resonanzgefäß bis auf die der Einstrahlung bzw. der Beobachtung dienenden Stellen von außen geschwärzt. Das Prisma *P* sowie die Linse und Blende befanden sich gemeinsam auf einem mit Feinverstellung versehenen Schlitten, so daß man die Entfernung einfallender Lichtkegel — Beobachtung — beliebig meßbar variieren konnte.

Die Messungen geschahen in der Weise, daß diesmal mit beiden *D*-Linien eingestrahlt wurde und in einem gemessenem Abstand *a* von dem Kegel der primären Resonanz das gegenseitige Intensitätsverhältnis der *D*-Linien und der Intensitätsabfall in Abhängigkeit von dem Drucke zugesetzten Argons bestimmt wurde. Die Resonanzstrahlung wurde wieder

in genügend großer Dispersion photographiert. Die Einstrahlung erfolgte mit beiden D-Linien, wie sie die Lampe emittierte, deren Intensitätsverhältnis nicht näher untersucht wurde. In einem gewissen Abstand von der primären Resonanzstrahlung herrscht dann bei Gaszusatz O ein gewisses Intensitätsverhältsnis, das infolge der früher erwähnten ungleichmäßigen Reabsorption gegenüber dem Intensitätsverhältnis in der erregenden Strahlung zugunsten von D_1 verschoben ist. Gemessen wurde in einem Abstand von 3 und 5 mm von dem primären Resonanzleuchten, wo wir ohne Gaszusatz bereits ein Vorherrschen der schwächeren D_1-Linie finden. Bei Zusatz von Argon nähert sich auch für die Resonanzstrahlung höherer Ordnung das Intensitätsverhältnis dem Werte 2 : 1. Dieses Verhältnis ergibt sich im Vergleich zur primären Resonanz erst bei höheren Argondrucken, wie es sich auch erwarten läßt, da die auslöschenden Stöße gegenüber der primären Resonanz an Wirkung zugenommen haben und daher der Ausbildung des konstanten Intensitätsverhältnisses hindernd im Wege stehen. Die erhaltenen Resultate zeigen die beiden Kurven *a* und *b* der Fig. 9. Die Kurven fallen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen und lassen darauf schließen, daß in 3 und 5 mm Abstand von der primären Resonanz eine höhere Resonanzstrahlung der gleichen Ordnung vorherrscht. Betont muß werden, daß die Genauigkeit der relativen Intensitätsmessung hier sehr viel geringer ist als in den obigen Messungen. Als wesentlichste Fehlerquelle kommen Schwankungen in der Intensität der Lichtqnelle in Betracht, die leider infolge der völlig inkonstanten Spannung des hiesigen Kraftwerkes recht beträchtlich waren.

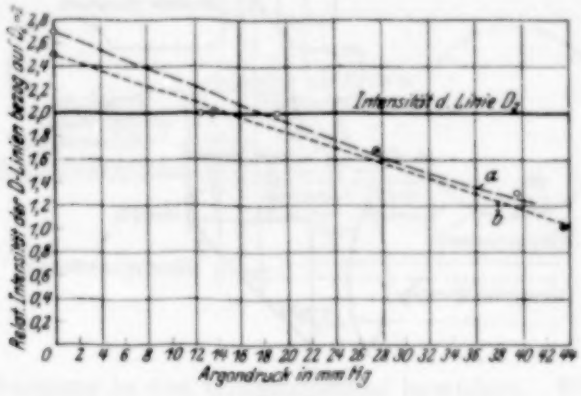


Fig. 9.

Um entscheiden zu können, welcher Art die in 3 und 5 mm Entfernung von der primären Resonanz gemessene Fluoreszenz ist, wurden die Kurven der Auslöschung in beiden Fällen bestimmt. Die Kurve der Auslöschung der primären Natriumfluoreszenz durch Edelgas ist bereits von Mannkopf* gemessen und zum Vergleich neben den folgenden Kurven eingezeichnet worden (Kurve *a*). Der Halbwertsdruck der Auslöschung, d. h. also der Druck

* R. Mannkopf, ZS. f. Phys. **36**. 315, 1926.

des zugesetzten Gases, für den die Intensität der Strahlung auf die Hälfte gesunken ist, wurde von Mannkopf zu 135 mm Edelgas (dort Neon-Helium) bestimmt. Machen wir in unserem Falle die Annahme, daß die auslöschende Wirkung der Edelgasstöße für beide $2p$-Niveaus gleich sei, so können wir auch hier die Abnahme der Gesamtintensität $(D_1 + D_2)$ in Abhängigkeit vom Druck des Zusatzgases bestimmen und die Kurve der Auslöschung zeichnen. Die beiden Kurven b und c der Fig. 10 zeigen die Resultate. Der Abfall der Auslöschungskurve ist ein wesentlich steilerer, die auslöschenden Stöße machen sich stärker bemerkbar und wenn wir auf den Halbwertsdruck extrapolieren, so erhalten wir etwa den Druck $p = 60$ mm. Dieser Druck entspricht der Hälfte des von Mannkopf gemessenen Halbwertsdruckes für die primäre Resonanz. Dies Resultat, das man als scheinbare Verdopplung der Lebensdauer des angeregten Zustandes auffassen kann, spricht dafür, daß sekundäre Fluoreszenz vorgelegen hat. Denn ein Lichtquant, das vor seinem Auftreten aus dem Resonanzgefäß zweimal absorbiert worden ist, hat die doppelte Möglichkeit, durch Stöße zweiter Art in Wärmebewegung umgesetzt zu werden, wie ein Lichtquant, das nur einmal absorbiert und emittiert wurde.

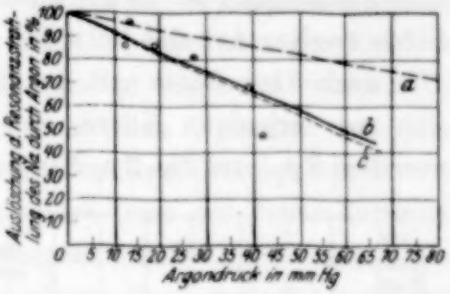


Fig. 10.

Nach Festlegung der Auslöschungskurve gelingt es nun leicht, die auslöschenden Stöße, die ein angeregtes Atom strahlungslos in den Grundzustand überführen, sowie die Stöße, die den Energieaustausch zwischen den beiden $2p$-Niveaus bewirken, völlig voneinander zu trennen. Wir haben nämlich ohne Gaszusatz zwischen beiden D-Linien ein gewisses Intensitätsverhältnis; setzen wir jetzt Edelgas zu, so müßten wir, falls nur auslöschende Stöße vorkommen, dasselbe Intensitätsverhältnis der D-Linien wieder finden, wobei jede Linie prozentual um den Betrag der Auslöschung geschwächt erscheint. Wir finden jedoch ein anderes Intensitätsverhältnis, wobei wir den Unterschied zwischen dem Befund und dem ursprünglichen Intensitätsverhältnis auf die Wirkung der energieübertragenden Stöße setzen müssen. Beziehen wir diesen Unterschied prozentual auf die jeweils vorhandene Linienintensität, so finden wir, wieviel Prozent ihrer jeweiligen Intensität eine Linie der Energieübertragung von dem anderen $2p$-Niveau verdankt, bzw. wieviel Prozente sie an das andere $2p$-Niveau abgegeben hat.

Beziehen wir den Unterschied zwischen dem Befund und dem Intensitätsverhältnis beim Gaszusatz 0 jedoch auf die ursprüngliche Linienintensität nach Abzug der Auslöschung, so läßt sich ein Vergleich der auslöschenden und der energieüberführenden Wirkungsquerschnitte durchführen.

Am einfachsten entnehmen wir unsere Betrachtungen den bei primärer Resonanz erhaltenen Resultaten, die überdies den Vorteil größerer Genauigkeit bieten. Wir errechnen zu diesem Zwecke z. B. aus den Kurven 1 und 2, die das relative Verhältnis der D-Linien bei Argonzusatz festlegen, die prozentuale Energieabgabe aus.

Nehmen wir als Beispiel die prozentuale Energieabgabe des $2p_2$- an das $2p_1$-Niveau, so gibt uns der erhaltene Prozentwert einen zu kleinen Energieübergang an, da wir durch die diesem Übergang entgegenwirkenden Stöße zweiter Art eine teilweise Kompensation der Stöße erster Art haben. Um auch diese Stöße mit in die Rechnung einzubeziehen, brauchen wir nur aus derjenigen Kurve, die uns die prozentuale Energieübertragung von dem $2p_1$- auf das $2p_2$-Niveau angibt, die dem Gasdruck entsprechende Energieübertragung zu entnehmen. Der sich ergebende Wert stellt in Prozenten den Betrag dar, der infolge der Stöße zweiter Art nicht in der Kurve der Energieübertragung enthalten war. Als „korrigierte Energieübertragungskurve" sind diese Werte in Fig. 11 eingetragen. Die Kurve der prozentualen Energieübertragung von $2p_2$ nach $2p_1$ fällt mit der dem umgekehrten Vorgang entsprechenden Kurve genau zusammen.

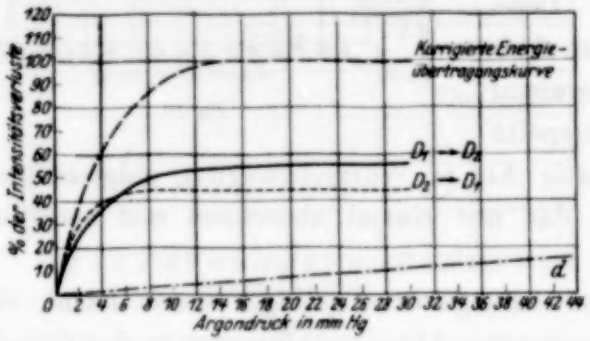


Fig. 11.

Genau analog der von Mannkopf gemessenen Auslöschungskurve, die uns die prozentuale Auslöschung der Natrium-Fluoreszenz durch Gaszusatz angibt (Vergleichskurve d), finden wir jetzt eine Energieübertragungskurve, die uns die prozentuale Auslöschung der Linienintensität durch Übergabe der Energie an das benachbarte Energieniveau angibt. Interessant gestaltet sich nun der Vergleich der Halbwertsdrucke. In dem von Mannkopf behandelten Falle wurde der Halbwertsdruck auf 135 mm festgelegt. Hier erhalten wir jedoch bereits bei 3 mm den Halbwertsdruck, bei dem also bereits die Hälfte der Linienintensität durch Stoß auf das andere Niveau hinübergewandert ist. Man sieht, wieviel häufiger die Stöße

stattfinden, die das angeregte Atom in den nahe benachbarten Zustand überführen als diejenigen, die den Übergang in den Grundzustand erzwingen. Wir finden hier wieder die bei allen Untersuchungen über Stöße zweiter Art sich zeigende Tatsache, daß Stöße zweiter Art umso seltener stattfinden, je größer der Betrag ist, der in kinetische Energie umgesetzt werden muß*.

Neben dieser Erscheinung, die man als eine Art Resonanz bezeichnen kann, wird man noch, genau wie bei der Auslöschung der Fluoreszenz, eine große Verschiedenheit der Ausbeute an Übergängen bei verschiedenen Atomsorten erwarten. Da alle auslöschenden Gase, wie das Beispiel Stickstoff und Wasserstoff zeigt, für diese Untersuchungen nicht geeignet sind, kommen außer den Edelgasen Metalldämpfe in Frage. Um ihren Einfluß zu studieren und um die in der Einleitung erwähnten Resultate von Wood zu klären, wurden Versuche gemacht, bei denen der Natriumdampfdruck selbst gesteigert bzw. Kaliumdampf zugesetzt wurde. Es ist leicht ersichtlich, daß es aus experimentellen Gründen unmöglich ist, den Einfluß dieser Gase über einen großen Druckbereich hin zu verfolgen. Um trotzdem die Wirksamkeit dieser Gase mit denen der Edelgase vergleichen zu können, wurde folgendermaßen verfahren. Der Natriumdampfdruck wurde in dem beschriebenen Resonanzgefäß gesteigert, bis sich bei der Einstrahlung mit der D_2-Linie das Intensitätsverhältnis $2:0{,}36$ für D_2 zu D_1 ergab**. Dieser Punkt wurde erreicht bei einer Erhöhung des Natriumdampfdruckes auf etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm. Das gleiche Intensitätsverhältnis wurde erreicht, wenn bei einem Dampfdruck des Natriums, der allein keinen Übergang von D_1 zu D_2 ergibt, Kalium vom Dampfdruck $3 \cdot 10^{-3}$ mm zugesetzt wurde. Argonzusatz ergibt dieses Intensitätsverhältnis erst bei einem Druck von 0,6 mm. Hieraus ergibt sich die besonders starke Wirkung der Alkalidämpfe.

Zusammenfassung.

1. Bei Fluoreszenzanregung mit einer D-Linie wird das Auftreten der zweiten D-Linie durch Atomstoß quantitativ verfolgt. Bei Edelgaszusatz läßt sich auf diese Weise das theoretisch geforderte Intensitätsverhältnis erreichen.

---

* Für Stickstoff, wo wir ein anderes Intensitätsverhältnis erhalten, wenn wir mit der D_1-Linie als wenn wir mit der D_2-Linie einstrahlen, läßt sich naturgemäß eine derartige Überlegung nicht ausführen.

** Da das Resonanzgefäß dauernd mit der Pumpe in Verbindung blieb, wurde etwa freiwerdender Wasserstoff sofort entfernt, so daß eine Erklärung dieses Effektes durch freiwerdenden Wasserstoff außer Betracht bleibt. Siehe P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 23. Berlin, Springer, 1921.

2. Die Auslöschungskurve der sekundären Na-Resonanzstrahlung durch Edelgas wird festgelegt.

3. Es läßt sich eine Trennung zwischen den Stößen, die den strahlungslosen Übergang in den Grundzustand erzwingen und den Stößen, die das Atom in das andere $2p$-Niveau überführen, unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchführen.

4. Zusammenstöße angeregter Na-Atome mit Natrium oder Kaliumatomen erweisen sich bezüglich der Erreichung des anderen $2p$-Niveaus rund 200 mal wirksamer als Zusammenstöße mit Edelgas.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch Überlassung der lichtstarken drei Prismenspektrographen und eines geeigneten Hochspannungsaggregates die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, schulde ich großen Dank.

Den Assistenten des Instituts, insbesondere Herrn Dr. Cario, habe ich für manchen guten Rat zu danken.

Insbesondere möchte ich aber Herrn Prof. Franck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein stetes förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, II. physik. Institut d. Universität, 7. November 1927.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über hochverdünnte Flammen. I.

Von **H. Beutler** und **M. Polanyi.**

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1927.)

Als „hochverdünnte Flamme" bezeichnen wir die Reaktionszone, in der zwei Gase bei Drucken von etwa 10^{-3} mm Hg im Vakuum zusammenströmen und sich sehr schnell umsetzen. An besonderen Eigenschaften solcher „Flammen" wurde beobachtet: 1. Sie sind kalt. Die Wärme wird so schnell abgeleitet, daß die Reaktionsenergie keine nennenswerte Erhitzung bewirkt. 2. Daher ist das Leuchten der Flamme eine Chemilumineszenz. 3. Durch die Vermeidung von Auslöschungen angeregter Atome infolge von Fehlstößen steigt die Intensität der Lumineszenz bis zu mehreren HK. Die Lichtausbeute kann gemessen werden, sie erreicht 25 %. Die spektrale Natur der Lumineszenz wird erkennbar. 4. Aus der Verteilung des Niederschlages kann die Geschwindigkeit der Reaktion berechnet werden, auch wenn diese, wie es hier der Fall ist, bei jedem Zusammenstoß eintritt. 5. Dreierstöße sind so selten, daß sie für den Mechanismus der Reaktion nicht in Betracht kommen. 6. Aus der Chemilumineszenz und der hohen Lichtausbeute kann man schließen, daß die Reaktion im Gasraum verläuft. Folgerungen aus den Ergebnissen. 1. Die ältere Vermutung, daß freie Atome sich mit Molekülen nach dem Schema $A + BC = AB + C$ in der exothermen Richtung bei jedem Stoß umsetzen, bestätigt sich an einer Reihe von Reaktionen von Natrium und Kalium mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen, sowie mit Chlorwasserstoff. 2. Primär findet zwischen Natriumdampf und Chlor die Reaktion $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ statt, die kein Leuchten anregt. Das Licht entsteht im Anschluß an die sekundäre Reaktion der Chloratome mit Natriummolekülen $Na_2 + Cl = NaCl + Na$, indem das entstehende NaCl die Reaktionsenergie in Kernschwingungen mitführt und durch Stoß auf ein freies Natriumatom überträgt. 3. Die Reaktion $Na + Cl = NaCl$ verläuft im Gasraum (falls sie dort überhaupt vor sich geht) mindestens tausendmal langsamer als die Reaktion der Chloratome mit den Natriummolekülen.

Die Reaktion von Alkalimetallen im Dampfzustand mit gasförmigen Halogenen und Halogenidverbindungen ist in den letzten Jahren nach dem Vorgang von Haber und Zisch* mehrfach der Gegenstand näherer Untersuchung geworden. Haber und Zisch und später Fränz und Kallmann** hatten solche Umsetzungen in Stickstoff von Atmosphärendruck herbeigeführt; von den Verfassern*** wurde die Reaktion ins Vakuum übertragen und in dieser Form weiterhin in bezug auf spektrale Emission von Ljalikov und Terenin****, den Verfassern† und von

* F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

** H. Fränz und H. Kallmann, ebenda **34**, 924, 1925.

*** H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **13**, 711, 1925.

**** K. Ljalikov und A. Terenin, ebenda **14**, 83, 1926; ZS. f. Phys. **40**, 107, 1926.

† H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **14**, 164, 1926.

Beutler und Josephy*, bezüglich Lichtstärkeerhöhung von Bogdandy und Polanyi**, bezüglich der *D*-Linienbreite von Hasche, Polanyi und Vogt*** untersucht. Kürzlich hat V. Kondratjew**** die Reaktion $K + HgCl_2$ behandelt. Die Versuche, die im folgenden beschrieben werden, schließen an die vorläufige Mitteilung der Verfasser† an und dienen der Erkenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit und des Reaktionsmechanismus der auftretenden Leuchterscheinungen.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist, wie sich gezeigt hat, extrem groß; jeder Molekülstoß führt zur Umsetzung. Eine Beobachtung von ruhenden Gemischen ist deshalb nicht durchführbar, denn bei Atmosphärendruck würde ein solches Gemisch in etwa 10^{-9} sec abreagieren und selbst bei Drucken von 0,01 mm wären die Gase in 10^{-4} sec umgesetzt. Es ist also die Beobachtung strömender Gase notwendig, die an der Stelle ihrer Berührung eine stationäre Reaktionserscheinung in Form einer Flamme erzeugen.

Eine Flamme von Natriumdampf mit Chlor in Stickstoff von Atmosphärendruck wurde von Haber und Zisch†† untersucht mit dem Ergebnis:

1. Die $Na + Cl_2$-Flamme brennt (abweichend von gewöhnlichen Flammen) auch dann, wenn den reagierenden Stoffen ein so großer Überschuß von inertem Gas zugesetzt wird, daß die Reaktion ohne wesentliche Temperaturerhöhung verläuft. Es ist hier nicht nötig, eine bestimmte Flammentemperatur aufrecht zu erhalten, sondern bereits bei 500° C (der Temperatur der zuströmenden Gase) erfolgt die Umsetzung.

2. Die Reaktion erzeugt eine deutliche Lichterscheinung, und zwar wird die *D*-Linie des Natriums ausgestrahlt. Die Intensität des Lichtes ist größer, als daß ein Temperaturleuchten des Natriums die Ursache bilden könnte; es liegt eine Chemilumineszenz vor. Das Auftreten der *D*-Linie erklären Haber und Zisch: bei der chemischen Umsetzung entstehen energiereiche Moleküle, die Natriumatome durch Stoß anregen.

Die hochverdünnten Flammen von Natrium in Halogenen und Halogeniden, die wir untersucht haben, sind in mancher Hinsicht den stickstoffgekühlten Flammen von Haber und Zisch analog, und zwar:

---

* H. Beutler und B. Josephy, Naturw. **15**, 540, 1927.
** St. v. Bogdandy und M. Polanyi, ebenda **14**, 164, 1926.
*** R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.
**** V. Kondratjew, ebenda **45**, 67, 1927.
† H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **13**, 711, 1925.
†† Siehe Haber und Zisch, l. c.

1. Die hochverdünnten Flammen sind ebenfalls „kalte Flammen". Die Kühlung erfolgt durch Wärmeableitung nach den Wänden. Da die Umsätze sehr gering sind und die Leitung fast ebensogroß ist wie bei Atmosphärendruck, so beträgt die Erhitzung des Gasgemisches, die sich aus Umsatz und Ableitung berechnen läßt, nur wenige Grade*.

2. Auch die verdünnten Flammen von Natrium emittieren die *D*-Linien und dieses Licht ist als Chemilumineszenz zu betrachten.

Neben diesen analogen Zügen ist gegenüber den stickstoffgekühlten Flammen als neue Erscheinung die hohe Lichtausbeute der verdünnten Flammen hervorzuheben. Die Steigerung wird erreicht durch Vermeidung zweier Umstände, welche die Lichterzeugung bei Stickstoffüberschuß vermindern.

Die bei der Reaktion entstehenden energiereichen Moleküle** werden in Stickstoff von Atmosphärendruck nur selten auf ein Natriumatom stoßen. Bei 1 mm Natriumdruck wird nur etwa der 760te Teil der naszenten Moleküle auf ein Natriumatom treffen, die übrigen verlieren ihre Energie beim Zusammenstoß mit Stickstoffmolekülen und fallen für die Lichtanregung aus. Die Auslöschung kann wohl geringer ausfallen, wenn das Na einen höheren Wirkungsquerschnitt hat als der Stickstoff, doch dürfte sie stets beträchtlich sein.

Eine weitere Einbuße an Licht wird dadurch eintreten, daß die angeregten Natriumatome meistens nicht emittieren werden, weil sie infolge der Zusammenstöße mit N_2-Molekülen während der Anregungsdauer (Verweilzeit) ihre Energie verlieren. Nur etwa der tausendste Teil der angeregten Natriumatome ergibt in N_2 vom Atmosphärendruck eine Lichtemission. Die Auslöschung wird noch vergrößert durch den Umstand, daß das primär emittierte Licht erst nach mehrfacher Reabsorption im Na-Dampf aus dem Versuchsrohr heraustreten kann. Aus diesen Umständen erklärt es sich, daß bei hochverdünnten Flammen die Lichtausbeute unter günstigen Bedingungen sich dem Äquivalentverhältnis nähern kann, indem fast 10% der in Frage kommenden chemischen Elementarprozesse zur Emission eines Lichtquants führen. Die hohe Lichtausbeute ermöglicht es auch, große Intensitäten zu erzeugen, bei denen das Bogenspektrum der Alkalimetalle der Beobachtung zugänglich wird***.

Unser Bestreben nach Aufklärung der Chemilumineszenz war verbunden mit einer Untersuchung der Geschwindigkeit der zugrunde

* Siehe die Berechnung, die dem Anhang beigefügt ist.
** Siehe F. Haber und W. Zisch, l. c.
*** Naturw. **14**, 164, 1926.

liegenden chemischen Elementarprozesse. Die Möglichkeit der Berechnung wurde durch die Messung der Länge der Reaktionszone geboten auf Grund der folgenden Überlegung.

Die beiden Gasströme, die in der Flamme zusammenfließen und verzehrt werden, dringen um so tiefer ineinander ein, je langsamer die Umsetzung vor sich geht. Wenn die Gasdrucke so gering sind, daß die mittlere Weglänge mehrere Zentimeter beträgt, so wird die Flamme auch dann noch mehrere Zentimeter lang sein, wenn jeder Zusammenstoß zur Umsetzung führt, und um so länger, je mehr Stöße zur Reaktion notwendig sind. Die Länge der hochverdünnten Flammen steht also in Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit und liefert infolge der hohen Verdünnung auch noch für die denkbar schnellsten Umsetzungen eine der Messung zugängliche Größe zu ihrer Bestimmung.

Die Länge der Flamme wurde auf zwei Arten gekennzeichnet: Durch die Abscheidung des gebildeten Alkalihalogenides und die Verteilung des Lichtes längs der Reaktionszone. Die Untersuchung dieser beiden Verteilungskurven bildet den Hauptinhalt der vorliegenden Mitteilung.

Prinzip der Hauptversuche. Die Flamme wurde in einem evakuierten geheizten Glasrohr von etwa 1 m Länge und 3 cm Weite erzeugt, in das von einem Ende der Natriumdampf, vom anderen das Halogen (Cl_2 oder J_2) zugeführt wurde. Bei entsprechenden Einströmungsdrucken bildet sich im Rohre eine leuchtende Reaktionszone von 10 bis 20 cm Länge aus, die den Zustrom der beiden Komponenten dauernd und vollständig verzehrt.

Unsere Untersuchung erfordert, daß der Ort der Flamme im Rohre während einiger Minuten unverändert bleibt. Die Lage der Flamme ist durch die Bedingung fixiert, daß in ihr äquivalente Mengen von Na und Cl_2 (bzw. J_2) verbraucht werden. Dementsprechend erteilt eine Erhöhung des Cl_2-Druckes der Zone eine Bewegung gegen das mit Na-Dampf erfüllte Rohrende. Während dieser Wanderung steigt der Strömungswiderstand für das Chlor, der für Natrium nimmt dem sich verringernden Wege entsprechend ab; die der Reaktionszone zugeführte Menge wächst also, die Chlormenge wird geringer. Die Bewegung kommt zum Stillstand, wenn beide Mengen wieder äquivalent geworden sind. Eine Steigerung des Natriumdruckes führt nach einer Wanderung im entgegengesetzten Sinne zu einer neuen Gleichgewichtslage.

Wir müssen also zur Festlegung der Flammen die Einströmungsdrucke konstant erhalten. Die Anordnung dazu ist in Fig. 1 angegeben.

Der Einfluß kleiner Schwankungen der Flammenlage auf das Versuchsergebnis wird später besprochen.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit etwas verschiedener Anordnung ausgeführt (Fig. 2 u. 3):

1. In ein Rohr von 3,0 cm lichter Weite wurden dicht aneinander anschließende und der Rohrwand anliegende Glasringe von 2,75 cm lichter

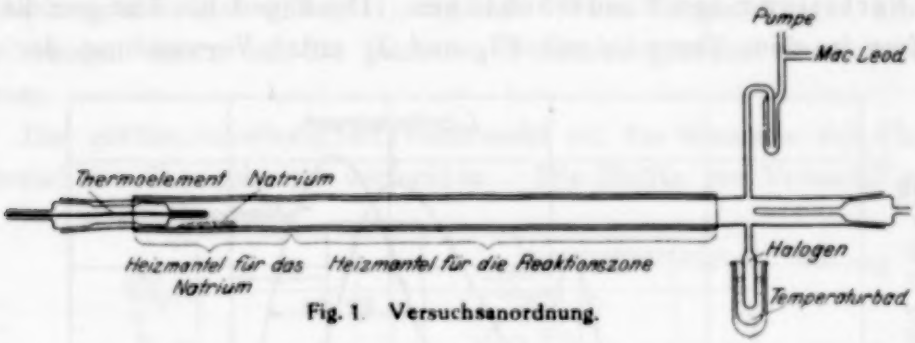


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Weite eingefügt. Nach dem Brennen der Flamme wurden Ringe herausgenommen und auf jedem einzeln durch Titration die Niederschlagsmenge bestimmt. Die Ringe waren je 2,0 (bzw. 3,0) cm lang.

2. In das Rohr von 3.0 cm lichter Weite wurde ein Glasstab von 1,4 cm Durchmesser axial eingeführt. Auf diesen als Träger waren eng

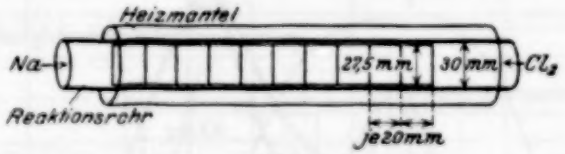


Fig. 2.

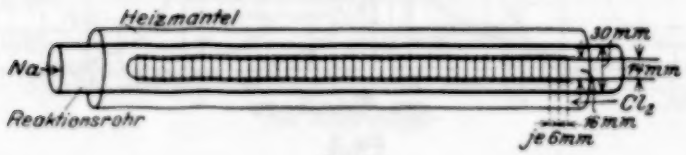


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Anordnung von Glasringen zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung in der Flamme.

anpassende Glasringe von 6,0 mm Länge und 1 mm Wandstärke dicht aneinander schließend aufgereiht worden, so daß sie einen Zylinder von 1,6 mm Durchmesser bilden. Der ringförmige Raum von 7 mm Radiendifferenz zwischen diesem Zylinder und dem Rohr dient der Strömung und der Reaktion der Gase. Nach dem Versuch nahm man den zentrisch eingesteckten Stab (mit den Ringen) heraus und bestimmte die auf den einzelnen Ringen niedergeschlagene Salzmenge mittels Titration. (Zur

Bestimmung des Gesamtumsatzes ist dann noch die Titration der an der Wand des äußeren Rohres niedergeschlagenen Salzmenge nötig.)

Zur Bestimmung der Lichtverteilung entlang des Rohres wurde die Flamme photographiert und die Schwärzungskurve der Platte mit Hilfe des registrierenden Mikrophotometers von P. P. Koch und F. Goos* bestimmt.

Verteilung des Niederschlages. Die Fig. 4 bis 7 zeigen die Ergebnisse je eines Versuchs mit Cl_2 und J_2 unter Verwendung der An-

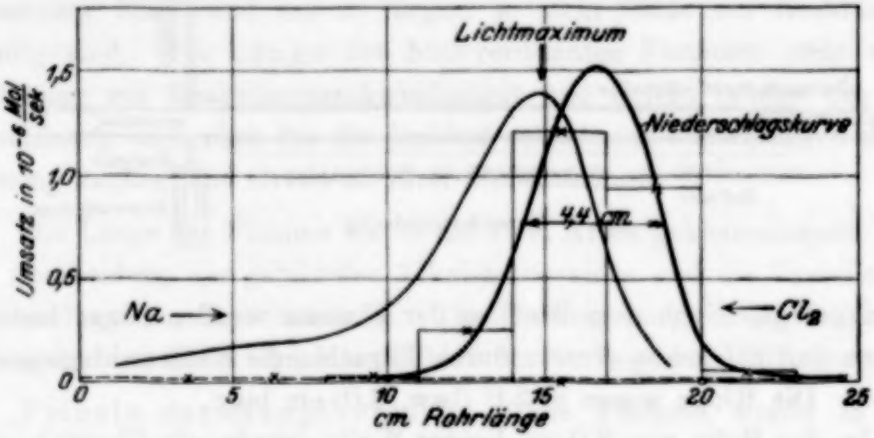


Fig. 4.

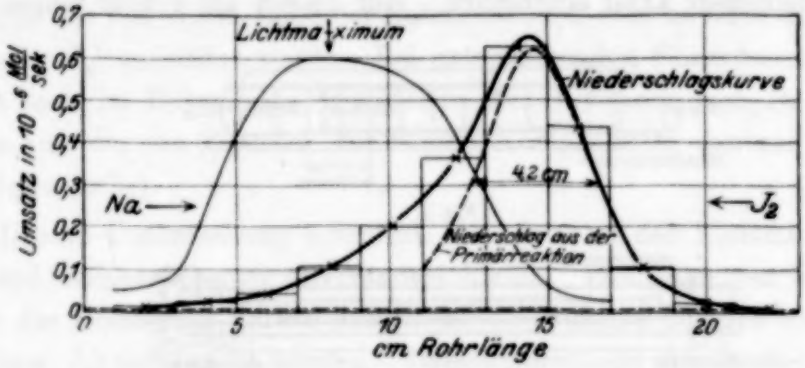


Fig. 5.

ordnungen I und II. Die durchgezogenen Kurven sind so konstruiert, daß die Flächenabschnitte, die den Kurventeilen entsprechen, mit der auf dem betreffenden Ring gefundenen Salzmenge übereinstimmen.

Ein Fehler, der alle Werte der Kurven um einen geringen Betrag erhöht, entsteht dadurch, daß die Flamme vor ihrer Einstellung an eine bestimmte Stelle meist ein- bis zweimal durch das Rohr hindurchläuft. Die so entstandene dünne Niederschlagshaut, die nicht von der während

* P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912; F. Goos, ZS. f. Instrkde. **41**, 313, 1921.

des Versuchs ruhig brennenden Flamme herrührt, bringt man in Abzug, indem man die Kurve auf die etwas nach oben verschobene Abszisse bezieht, die in den Abb. 4 bis 7 punktiert eingetragen ist.

Man erkennt aus den Figuren, daß bei der zuerst verwendeten Anordnung I, bei der 2,0 und 3,0 cm breite Ringe benutzt wurden, die Kurve nicht durch so viele beobachtete Punkte gestützt ist, wie bei der später benutzten Anordnung II, die mit 6,0 mm langen Ringen arbeitet. Wir werden daher auf die letzteren Versuche größeres Gewicht legen können.

Die größte Schwierigkeit verursacht es, das Wandern der Flamme während des Versuchs zu vermeiden. Die Hälfte der Versuche wurde

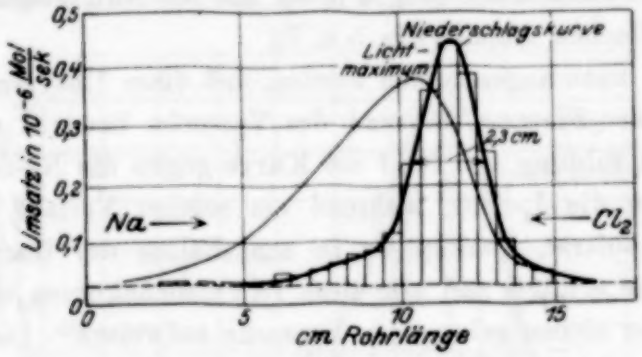


Fig. 6.

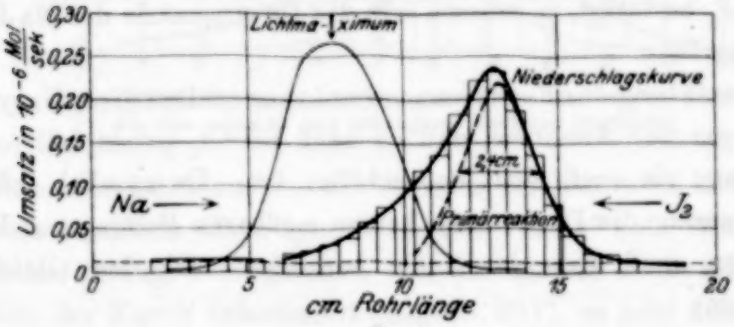


Fig. 7.

Fig. 4 bis 7. Verteilung des Niederschlages und Schwärzungskurve der Chemilumineszenz. Das Na reagierte bei den Versuchen Fig. 4 und 6 mit Cl_2, Fig. 5 und 7 mit J_2. In Fig. 4 und 5 wurde Anordnung I, Fig. 6 und 7 Anordnung II benutzt.

deswegen vor der Auswertung verworfen. Oft ist erst bei der Titration des Niederschlages ein geringeres Wandern daran erkennbar, daß die Kurve bei erhöhter Gesamtbreite mehrere Maxima (17 Fälle) oder zusätzliche Wendepunkte (14 Fälle) aufweist, in einzelnen Fällen (5) auch nur herausfallende große Breiten; 14 Versuche erscheinen uns „gelungen".

Unsere Versuche beweisen strenggenommen nur, daß es gelingt, Kurven von so geringer Breite und einfacher Form zu erzielen, wie sie

die Figuren und die Tabellen angeben, und daß es trotz Bemühung nicht gelang, noch schmalere Kurven zu beobachten. Hiernach sind also die aus der Breite der Kurven ableitbaren Werte der Reaktionsgeschwindigkeit nur untere Grenzwerte. Da jedoch die so berechnete Geschwindigkeit die obere Grenze erreicht, die auf Grund der gastheoretischen Stoßzahl möglich erscheint, so können wir sie als die richtige betrachten. Damit ist bewiesen, daß die auf Grund der erwähnten Merkmale als „gelungen" ausgewählten Versuche kaum eine Verbreiterung durch Wanderung der Flamme erlitten haben.

Reaktionsfolge. Es fällt sofort die Verschiedenheit auf, die zwischen den Kurven der NaCl- und der NaJ-Bildung besteht: Die für NaCl verlaufen symmetrisch (Fig. 4 u. 6), die für NaJ zeigen nach der Na-Seite einen flachen Abfall (Fig. 5 u. 7).

Schwerlich kann angenommen werden, daß diese Unsymmetrie durch ein Schwanken der Flamme während des Versuchs bewirkt wird, da in allen Fällen der Bildung von NaJ die Kurve gegen die Na-Seite flacher abfällt als gegen die J_2-Seite, während ein solcher Verlauf bei Cl_2 nur in zehn Fällen auftrat, wohingegen in acht Fällen der flachere Abfall nach der Cl_2-Seite erfolgte und alle diese 18 Versuchskurven eine größere Breite als die der sieben gelungenen Versuche aufweisen. Da ferner die Beobachtung der Lichterscheinung einen Unterschied in dem Verhalten von Cl_2 und J_2 bestätigt, so müssen wir die Unsymmetrie der NaJ-Kurven als reell betrachten.

Die Betrachtung des Reaktionsmechanismus erklärt diese Unsymmetrie und führt sogar zur Annahme, daß sie auch bei Cl_2 prinzipiell vorhanden sein muß, wenn sie auch nicht beobachtbar ist. Da nämlich infolge der hohen Verdünnung die Dreierstöße keinen meßbaren Beitrag zur Reaktion liefern können, muß diese in Stufen verlaufen nach den Gleichungen: Primärreaktion:

$$Na + J_2 = NaJ + J \quad \text{bzw.} \quad Na + Cl_2 = NaCl + Cl. \qquad (1)$$

Sekundärreaktion:

$$Na + J = NaJ \quad \text{bzw.} \quad Na + Cl = NaCl. \qquad (2a)$$

$$Na_2 + J = NaJ + Na \quad \text{bzw.} \quad Na_2 + Cl = NaCl + Na. \qquad (2b)$$

Die bei der primären Reaktion entstehenden freien Halogenatome strömen nach beiden Seiten ab. Auf der Halogenseite vereinigen sie sich wieder zu Molekülen, auf der Na-Seite ist jedoch außerdem eine Reaktion mit Natrium möglich, die eine zusätzliche Niederschlagsmenge erzeugt. Der so entstandene Niederschlag ist es, der den langsamen Ab-

fall der Kurve nach der Na-Seite herbeiführt. Je langsamer die sekundäre Reaktion vor sich geht, um so weiter wird das Maximum dieser sekundären Niederschlagskurve nach der Natriumseite verschoben. Den Befund, daß der sekundäre Niederschlag bei der Cl_2-Reaktion nicht merklich wird, erklären wir mit einer größeren Geschwindigkeit der sekundären Reaktion, zufolge deren die sekundäre Niederschlagskurve ganz in die primäre hineinfällt. Auf die damit übereinstimmenden Beobachtungen an der Lichterscheinung kommen wir später zu sprechen. Auf Grund dieser Überlegung werden die NaJ-Kurven aus einer von der primären und einer von der sekundären Reaktion herrührenden Kurve zusammengesetzt angenommen. Da der J_2-seitige Ast der Kurve durch die sekundäre Reaktion kaum beeinflußt sein kann, so haben wir die Niederschlagskurve

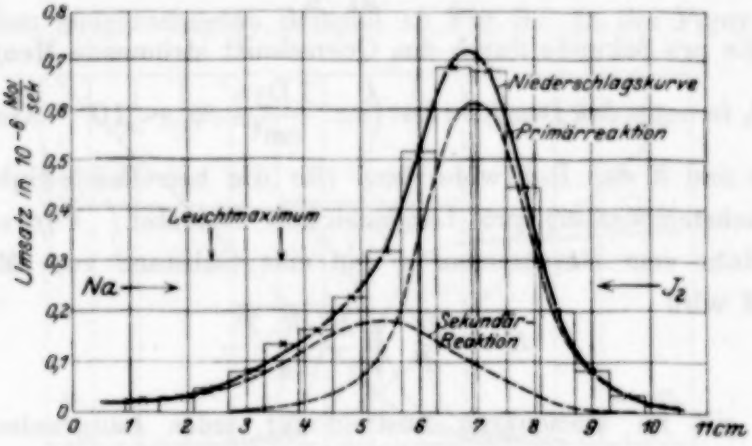


Fig. 8. Zerlegung der Niederschlagskurve von NaJ in zwei Teile, die von primärer und sekundärer Reaktion herrühren.

der primären Reaktion aus der der J_2-Seite der Kurve so konstruiert, daß die primäre Reaktion einen symmetrischen Verlauf hat. Man sieht diese Konstruktion in Fig. 8 ausgeführt. Da uns hier in erster Linie die Halbwertsbreite der Kurve interessiert (siehe S. 391), so geht dieses Verfahren im wesentlichen darauf hinaus, daß wir bei J_2 für diese Breite den doppelten Abstand des J_2-seitigen Halbwertes von der Maximumordinate eingeführt haben.

Der Umstand, daß bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können, wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, daß nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird.

Eine weitere kleine Korrektur der Halbswertsbreite ist durch den Umstand begründet, daß die im Innern des Rohres entstehenden Na-Halogenidmoleküle in beliebiger Richtung wegfliegen und dadurch die Nieder-

schlagsverteilung an der Glaswand ein etwas „verwaschenes" Bild der Verteilung der Entstehung des Na-Salzes im Rohrinnern gibt. Durch eine Berechnung, deren Grundzüge im Anhang mitgeteilt werden, ergab sich, daß man diesem Fehler Rechnung trägt, wenn man von der Halbwertsbreite bei Anordnung I 0,6 cm, bei Anordnung II 0,1 cm abzieht.

Erste Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die theoretische, rechnerische Erörterung der Niederschlagsverteilungskurven führen wir unter der Annahme aus, daß die Strömung der Gase als „Knudsensche thermische Molekularströmung" verläuft, da die mittlere freie Weglänge größer als der Rohrdurchmesser ist.

Nach Knudsen gilt für die Molekularströmung die Formel*

$$Q = \frac{dp}{dl} \cdot \frac{1}{K}, \tag{1}$$

worin Q die pro Sekunde durch den Querschnitt strömende Menge in Mol bezeichnet, ferner p den Druck in Bar $\left(= \frac{1\,\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \sim 10^{-6}\ \text{Atm.}\right)$, l die Rohrlänge und K den Rohrwiderstand (für die betreffende Substanz bei der Versuchstemperatur) pro Längeneinheit bedeutet. Für ein zylindrisches Rohr vom Durchmesser d und eine Substanz vom Molekulargewicht M wird

$$K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{M \cdot R \cdot T}{2\pi}}.$$

Nun gilt im stationären Zustand für jedes Längenelement des Rohres, daß die Differenz der zu- und abströmenden Menge einer jeden Komponente gleich ist der in dem Längenelement des Rohres umgesetzten Menge (U):

$$\frac{d^2p}{dl^2} \cdot \frac{1}{K} - U = 0 \tag{2}$$

Mit Hilfe von (2) könnnen wir die Verteilung des Na-Druckes im Rohre aus der Niederschlagsverteilung berechnen, wenn wir annehmen, daß die in einer bestimmten Zone pro Sekunde umgesetzte Na-Menge dem pro Sekunde dort abgeschiedenen Na-Halogenid-Niederschlag proportional ist*. Die auf die Zeiteinheit bezogene Niederschlagskurve ist eine Funktion $U = f(l)$, und man kann, da diese Kurve bekannt ist, die aus (2) folgende Gleichung

$$p_{Na} = K \iint U \cdot dl \cdot dl$$

graphisch auswerten.

---

* Die Gültigkeit dieser Formel bei unseren Versuchen ist durch Messungen bewiesen worden, die später veröffentlicht werden.

Diese Integration ist in Fig. 9 an einem Beispiel durchgeführt worden unter folgenden Beziehungen zu dem ausgeführten Versuch: Der Nullpunkt von l wird an der Stelle des Maximums der Niederschlagskurve angenommen. Durch die Öffnung des Rohres, die nach links auf der negativen l-Achse gelegen ist, strömt der Natriumdampf ein, am andern Ende wird das Halogen eingeführt. Die Strecke, entlang deren die merklichen Niederschlagsmengen entstanden sind, reicht von $-L_1$ bis $+L_2$. Nur links von L_2 ist Na-Dampf vorhanden. Es gilt also:

$$\left.\begin{aligned} p_{Na} &= 0 \\ \frac{dp_{Na}}{dl} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ für } l \geqq L_2.$$

Mit Hilfe dieser beiden Feststellungen ist (2) graphisch integrierbar und führt in dem ausgerechneten Beispiel zu Fig. 9. In der Figur ist auch

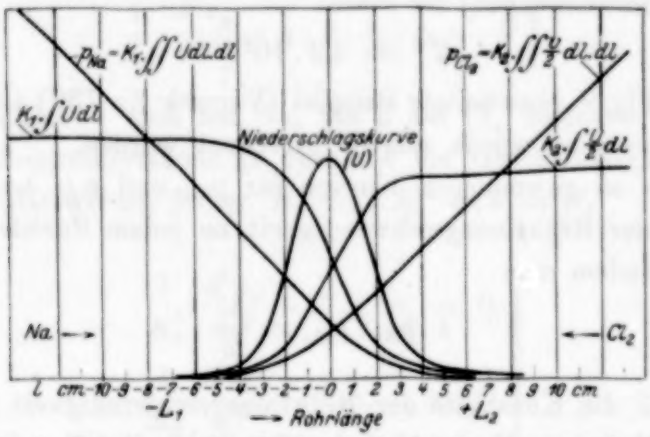

$p_{Na} = K_1 \iint U dl.dl$
$K_1 \int U dl$
Niederschlagskurve (U)
$p_{Cl_2} = K_2 \iint \frac{U}{2} dl.dl$
$K_2 \int \frac{U}{2} dl$
Na.
Cl_2
l cm -10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 -0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 cm
$-L_1$
Rohrlänge
$+L_2$

Fig. 9. Berechnung des Druckverlaufs der Komponenten durch doppelte Integration der Niederschlagskurve.

die Verteilung des Cl_2-Druckes angegeben. Die Berechnung berücksichtigt, daß 1. K_2, der Rohrwiderstand von Cl_2, entsprechend der Verschiedenheit der Molekulargewichte im Verhältnis $\sqrt{\frac{71}{23}} \cdot K_1$ vergrößert ist und 2. bei der Bindung eines Cl_2-Moleküls zwei NaCl-Moleküle entstehen und somit gilt:

$$p_{Cl_2} = K_2 \cdot \iint \frac{U}{2} dl \cdot dl.$$

Bemerkt sei noch, daß für den Druckverlauf von Cl_2 die Gleichung nicht mit derselben Genauigkeit wie für Natrium gültig ist, weil die Niederschlagsbildung nicht nur von Cl_2- (bzw. J_2-) Molekülen, sondern zum Teil auch von Cl- (bzw. J-) Atomen herrührt (s. o. Sekundärreaktion). Wenn

man dies in erster Näherung nur als halben Umsatz in Rechnung setzt, erhält man die in der Figur gezeichnete p_{Cl_2}-Kurve.

Man bemerkt, daß außerhalb der von $-L_1$ bis $+L_2$ sich erstreckenden Reaktionszone der Druckabfall geradlinig verläuft mit einer Neigung, die gleich

$$K_1 \int_{+L_2}^{-L_1} U dl \quad \text{bzw.} \quad K_2 \int_{-L_1}^{+L_2} \frac{U}{2} dl$$

ist, also gleich dem mit K multiplizierten Gesamtumsatz in der Zeiteinheit.

Bei der Integration kann man, wie erwähnt, bei Versuchen im zylindrischen Rohr (Anordnung I) für K den theoretischen Wert

$$K_1' = 1{,}233 \cdot 10^5$$

verwenden. Strömungsversuche mit Anordnung II ergaben (als Mittelwert von 4 Bestimmungen) für diese

$$K_1'' = 2{,}2 \cdot 10^5$$

Das in Fig. 9 verarbeitete Beispiel (Versuch Nr. 730) ist, da die Anordnung I verwendet wurde, mit K' berechnet worden.

Aus den so gewonnenen Kurven für p_{Na} und p_{Cl_2} kann man eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkte des Rohres durchführen, indem man

$$k \cdot p_{Na} \cdot p_{Cl_2} = \frac{U}{2}$$

setzt, worin k die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in den Maßeinheiten Mol/ccm . sec Umsatz bei der Druckeinheit 1 Bar ist. In Fig. 9 ergibt der Versuch 730 an der Stelle des Niederschlagsmaximums:

$$p_{Na} = 6{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg} = 0{,}88 \text{ Bar},$$
$$p_{Cl_2} = 1{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg} = 1{,}55 \text{ Bar}.$$

An dieser Stelle beträgt der Umsatz infolge der Reaktion eines Atoms Na mit einem Cl_2-Molekül (Primärreaktion) pro Kubikzentimeter Volumen (Querschnitt $q = 5{,}5\ \text{cm}^2$):

$$\frac{1}{2}\frac{U}{q} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^3 \cdot \text{sec}$$

und hieraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 2{,}9 \cdot 10^{-7}$. Diese Methode ergibt eine Annäherung an den richtigen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. die Tabelle 1, Versuch Nr. 730 „unkorrigierte" Werte der R.-G.-Konstante zu $4{,}5 \cdot 10^{-7}$), hat aber den Nachteil, daß sie von Punkt zu Punkt der Niederschlagskurve mit den

Versuchsfehlern in jedem einzelnen Beobachtungswerte schwankende Konstanten ergibt und man keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines rationalen Mittelwertes dieser Konstante hat. Deshalb wurde, wie bereits angedeutet, eine Methode angewandt, die sich auf die Messung der Breite, insbesondere der Halbwertsbreite der Niederschlagskurven stützt.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Breite der Niederschlagskurve. Die mathematischen Grundlagen dieser Methode liefert die Auflösung der Differentialgleichung (2) (S. 388). Für eine bimolekulare Reaktion zwischen Na-Atomen und Cl_2-Molekülen wird im Rohr vom Querschnitt q, wenn alles Cl_2 (mit je zwei Na-Atomen abreagiert)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{K_1}\cdot\frac{d^2 c_1}{d l^2} - 2\,q\,.\,k\,.\,c_1\,.\,c_2 &= 0 \\ \frac{1}{K_2}\cdot\frac{d^2 c_2}{d l^2} - q\,.\,k\,.\,c_1\,.\,c_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wobei die Indices 1 sich auf Na, die 2 auf Cl_2 beziehen und $K_{1,2}$ die reziproken Rohrwiderstände (s. oben), k die Geschwindigkeitskonstante bedeuten*. Bezeichnet ferner $K_1' = 2\,K_1$; $q\,.\,k = k'$, dann wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{K_1'}\cdot\frac{d^2 c_1}{d l^2} - k'\,.\,c_1\,.\,c_2 &= 0, \\ \frac{1}{K_2}\cdot\frac{d^2 c_1}{d l^2} - k'\,.\,c_1\,.\,c_2 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Werden beide Gleichungen mit $K_1'\,.\,K_2\,.\,(k')^{-1/3}$ multipliziert und eingesetzt:

$$\left.\begin{aligned} x &= k'^{1/3}\,.\,K_2\,.\,c_1 \\ y &= k'^{1/3}\,K_1'\,.\,c_2 \\ z &= k'^{1/3}\,.\,l \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 x}{d z^2} - x\,.\,y &= 0, \\ \frac{d^2 y}{d z^2} - x\,.\,y &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

* Eine ähnliche Differentialgleichung ist auch von Kondratjew l. c. verwendet worden. Da er jedoch in der zweiten Gleichung irrtümlich ein positives Vorzeichen des zweiten Gliedes einführt, ist das Ergebnis seiner Rechnung unrichtig.

Damit die Gleichungen die Werte von x und y eindeutig festlegen, muß noch irgend ein Wert der Neigung des Druckabfalls außerhalb der Reaktionszone angenommen werden. Bei der graphischen Auswertung, deren Ergebnis in Fig. 10 gezeigt ist, ist die Tangente dieses Neigungswinkels zu $-0{,}5$ bzw. $+0{,}5$ angenommen worden. Die für diesen Fall geltenden Werte der Variablen $x\,y\,z$ sind mit $x'\,y'\,z'$ bezeichnet. Die Figur gilt also für

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dx'}{dz'}\right)_{-\infty} &= -0{,}5,\\ \left(\frac{dy'}{dz'}\right)_{+\infty} &= +0{,}5.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Eine exakte Lösung der Gleichung ist auch auf graphischem Wege nicht möglich; es mußte durch systematisches Ausprobieren verschiedener Nullwerte von x' und y' versucht werden, die Gleichungen (6) unter den Nebenbedingungen (7) zu erfüllen. Das Resultat ist für das Produkt $x'y'$ in den Kurven I und II wiedergegeben. Es sind dies nahe Approximationen der genauen Lösung, die zwischen den beiden Kurven gelegen ist. Eine aus linearer Interpolation zwischen I und II gewonnene punktierte Kurve ist dementsprechend als die richtige angenommen worden. Die Halbwertsbreite dieser Kurve beträgt

$$B' = 3{,}0.$$

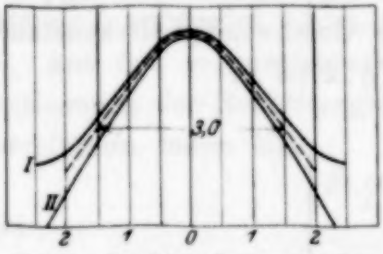


Fig. 10. Ergebnis der graphischen Integration der Gleichung (6). Die punktierte Glockenkurve gibt die Näherungslösung für $x'y'$ (Ordinate) als Funktion von z' (Abszisse) an.

Um die $x'y'$-Kurve auf die gefundene Niederschlagskurve zu beziehen, muß eine Maßstabsveränderung vorgenommen werden, die die Variablen c_{Na}, c_{Cl_2}, l wieder einführt und für die Tangente des Druckabfalls außerhalb der Reaktionszone die Werte

$$\left(\frac{dc_1}{dl}\right)_{-\infty} = K_1 \cdot U = K_1' \cdot \frac{U}{2}; \qquad \left(\frac{dc_2}{dl}\right)_{+\infty} = -K_2 \frac{U}{2} \tag{8}$$

annimmt. Wir transformieren zurück durch Einsetzen von

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= (U \cdot K_1')^{2/3} \cdot (K_2 \cdot k')^{-1/3} \cdot x'\\ c_2 &= (U \cdot K_2)^{2/3} \cdot (K_1' \cdot k')^{-1/3} \cdot y'\\ l &= (U \cdot K_1' \cdot K_2 \cdot k)^{-1/3} \cdot z' \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und erhalten für die Halbwertsbreite den Wert

$$B = B' \cdot (U \cdot K_1' \cdot K_2 \cdot k)^{-1/3} = B' (2\,U K_1 \cdot K_2 \cdot k \cdot q)^{-1/3}$$

und damit

$$k = \left(\frac{B'}{B}\right)^3 \cdot \frac{1}{2\,q\,.\,U\,.\,K_1\,.\,K_2} = \frac{27}{B^3} \cdot \frac{1}{2\,q\,.\,U\,.\,K_1\,.\,K_2}. \qquad (10)$$

Dies ist der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit, den die Messung der Halbwertsbreite der Niederschlagszone zu berechnen gestattet.

Anwendung der Gleichung (10) auf die Versuchsergebnisse. Die prinzipielle Grundlage zur Ausrechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus den Kurven der Niederschlagsverteilung ist mit Gleichung (10) erreicht. Vor der Anwendung der Gleichung müssen jedoch die Kurven noch etwas korrigiert werden, wie oben S. 385 ausgeführt ist.

Der Umstand, daß bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können, wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, daß nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird.

Die schließlich gewonnenen Halbwertsbreiten und die hieraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus bereits erwähnten Gründen halten wir die mit Anordnung I gewonnenen etwas kleineren Konstanten für fehlerhaft und nehmen die mit Anordnung II bestimmten für richtig an.

Die R. G.-Konstante, die sich bei dem Druck der beiden Reaktionsteilnehmer von je 1 Bar und 300° C ergeben würde, wenn bei normalem gastheoretischen Querschnitt jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt, beträgt $2\,.\,10^{-7}$. Diese Zahl ergibt sich folgendermaßen: Bei Atmosphärendruck und 300° C beträgt die Anzahl der Stöße, die jedes Teilchen pro Sekunde erfährt, 10^{10}; beim Drucke von 1 Bar somit 10^4. Die Anzahl der Moleküle, die beim Drucke von 1 Bar diese Stöße ausüben, ergibt sich zu

$$\frac{273\,.\,10^{-6}}{580\,.\,22400} = 2{,}1\,.\,10^{-11}\,\frac{\text{Mol}}{\text{ccm}}.$$

Diese Konzentration kann also in 10^{-4} sec abreagieren, der Umsatz pro Kubikzentimeter und Sekunde beträgt demnach $2\,.\,10^{-7}$ Mol. Da unsere Messungen rund das Fünffache dieses Wertes ergeben (vgl. Tabelle 1), so ist anzunehmen, daß hier jeder Stoß zur Reaktion führt, wobei der Wirkungsquerschnitt etwa fünfmal größer ist als der gastheoretische.

Aus den zerlegten Niederschlagskurven läßt sich auch die Geschwindigkeit der sekundären Reaktion abschätzen, unter der Voraus-

Tabelle 1.
Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus der Halbwertsbreite der Reaktionszone.

Versuch Nr.	Reaktion	Apparat	Breite cm	Umsatz $\cdot 10^6$ Mol/sec	B^3	$U \cdot B^3 \cdot 10^4$	$k \cdot 10^7$	$k' \cdot 10^7$	Entfernung des Lichtmaximums vom Niederschlagsmaximum cm
729	Cl_2	I	3,2	7,67	32,8	2,3	4,1	7,6	2
730	„	I	3,8	3,83	55,0	2,1	4,5	7,5	1
731	„	I	4,4	2,45	85,0	2,1	4,5	7,0	1
733	„	I	3,6	5,57	46,6	2,6	3,7	6,4	1,5
738	„	II	2,3	2,0	12	0,24	12	13,5	1
745	„	II	1,65	8,5	4,5	0,38	7,5	9,0	1
750	„	II	2,2	4,5	10,6	0,48	6,1	6,9	1
724	J_2	II	2,9	1,15	24,4	0,28	10	11	5,7
751	„	II	2,0	2,8	8,0	0,22	13	15	6,0
755	„	II	2,1	3,0	9,3	0,28	10	11,5	5,7
756	„	II	2,6	1,55	17,5	0,27	11	12,5	5,0
698	„	II	1,95	3,6	7,4	0,27	11	13	—
699	„	II	2,1	3,07	9,3	0,28	10	12	—
726	„	I	4,2	1,86	74	1,4	6,8	11	6,5
727	„	I	4,8	2,2	110	2,4	3,9	6	11

B = Halbwertsbreite der Niederschlagskurve in cm.
U = Umsatz in Mol/sec.
k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Partialdruck von 1 Bar der Reaktionsteilnehmer; aus B und U berechnet nach Gleichung (10).
k' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet nach Korrektur der Niederschlagsbreite auf die Breite der Reaktionszone (vgl. S. 388 und Anhang).

setzung, daß sie im Gasraum abläuft. Bei Cl_2 muß sie, da der Niederschlag in die primäre Niederschlagskurve hineinfällt, von derselben Grössenordnung sein wie die primäre Reaktion; bei J_2 muß sie dagegen langsamer verlaufen.

Die sekundäre Zone ist hier etwa vier- bis fünfmal breiter als die primäre Niederschlagszone. Eine Berechnung läßt sich auf eine Abzählung der Stöße gründen, die zwischen einem J-Atom und den Na-Atomen vorkommen, während das J-Atom durch die sekundäre Reaktionszone diffundiert. Hat die sekundäre Reaktionszone die Breite B' und ist die mittlere Weglänge (unter Mitberücksichtigung der Wandstöße) l, so ist die (einschließlich der Wandstöße gerechnete) Anzahl (s) der Stöße, die das Atom beim Durchgang durch die Reaktionszone erleidet:

$$s = \left(\frac{B'}{l}\right)^2.$$

Ist l' die mittlere Weglänge zwischen J und Na, so ist die gesuchte Zahl (s') der Stöße, die das J-Atom mit Na-Atomen erleidet, während es durch die Zone von der Breite B' diffundiert:

$$\left(\text{aus } \frac{s}{s'} = \frac{l'}{l}\right),$$

$$s' = \frac{B'^2}{ll'}.$$

Die Ausrechnung auf Grund der Fig. 6 ergibt $s \sim 5$.

„Elementarreaktionen." Die bisherige Diskussion der primären Umsetzung ging von der Voraussetzung aus, daß diese im wesentlichen im Gasraum vor sich geht. Diese Annahme läßt sich aus den Versuchen, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden, nur mit Wahrscheinlichkeit begründen. Aus den weiter unten besprochenen Messungen der Lichtausbeute ergibt sich lediglich, daß etwa $^5/_{1000}$ der Reaktion im Gasraum vor sich geht, weil ein solcher Anteil zur Lichtemission im Gasraum führt. Da jedoch spätere Versuche im hiesigen Laboratorium unter wenig abgeänderten Bedingungen bis zu 25 % Lichtausbeute ergeben haben, so dürfen wir annehmen, daß zumindest $^1/_4$ der Reaktion Gasreaktion ist und da es unwahrscheinlich ist, daß Gasreaktion und Wandreaktion zufällig fast gleich schnell verlaufen, so erscheint die weitere Annahme, daß es sich ausschließlich um eine Gasreaktion handelt, ausreichend begründet.

Hierzu sei noch angeführt, daß wir in unserer Apparatur auch noch die Reaktionen zwischen Na und Br_2 und zwischen Na und $HgCl_2$ und $CdCl_2$ ohne Ausführung genauerer Messungen geprüft haben, und daß sich diese Reaktionen ganz ähnlich wie die Umsetzungen von Na mit Cl_2 und J_2 verhalten. In späteren Versuchen mit anderen Apparaturen wurde das Na bei Umsetzungen mit Cl_2 und $HgCl_2$ durch K ersetzt; dieses verhielt sich analog dem Na.

Ferner haben wir Versuche mit Na und HCl ausgeführt und fanden auch hier ähnliches Verhalten wie bei den vorher genannten Reaktionen, mit dem Unterschied, daß die Reaktionszone hier deutlich breiter ist, was darauf hinweist, daß diese Umsetzung langsamer (schätzungsweise 100 mal langsamer) vor sich geht. Wenn wir zunächst von diesem letzten Fall absehen, so haben wir hier eine Reihe von Umsetzungen vor uns, die wir insgesamt als Momentanreaktionen bezeichnen konnten, in dem Sinne, daß jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt.

Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion und ihrer Gegenreaktion die Gleichgewichtskonstante ergibt, so kann aus dem momentanen Verlauf der erwähnten Reaktionen auch die Geschwindigkeit ihrer Gegenreaktionen berechnet werden.

Wenn A mit B eine Momentanreaktion eingeht (die zur Entstehung von A' und B' führt), so ist die Geschwindigkeitskonstante (k_1) dieser Reaktion gleich

$$k_1 = S_{A\,B},$$

wenn $S_{A\,B}$ die Stoßzahl von A mit B bei der Konzentrationseinheit ist. Die Geschwindigkeitskonstante (k_2) der Gegenreaktion ist

$$k_2 = S_{A'.B'} . K,$$

wenn K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion darstellt

$$A + B \rightleftarrows A' + B'.$$

Da

$$\frac{d \ln K}{dt} = - \frac{Q}{RT^2}$$

ist, wenn Q die Wärmetönung der Umsetzung $A' + B' \rightarrow A + B$ bedeutet, so gilt auch

$$\frac{d \ln k_2}{dt} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Da Q im Sinne dieser Gleichung die „Aktivierungswärme" der Reaktion bedeutet, so ergibt sich, daß für Elementarreaktionen, die im endothermen Sinne verlaufen, die Aktivierungswärme gleich der Wärmetönung ist.

Schon vor längerer Zeit ist an Hand des Beispiels der Reaktion $Br + H_2 = HBr + Br$ die Vermutung ausgesprochen worden*, daß Reaktionen, bei denen ein Atom F mit einem Molekül GH nach Schema

$$F + GH = FG + H$$

abreagiert, „Elementarreaktionen" sind, also in exothermer Richtung momentan verlaufen und im endothermen Sinne eine Aktivierungswärme haben, die gleich der Wärmetönung ist.

Diese Vermutung wird hier weitgehend bestätigt. Es zeigt sich, daß die Umsetzungen der Dämpfe von Na und K mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen als Momentanreaktionen verlaufen.

---

* Christiansen, Herzfeld, Polanyi (1919), gestützt auf Versuche von Bodenstein über die BrH-Bildungsgeschwindigkeit; vgl. auch M. Bodenstein, Berl. Akad. Ber. 1926, S. 104, Nr. 19. Auch die sehr schnellen Reaktionen von atomarem H mit verschiedenen Halogenverbindungen, die K. F. Bonhoeffer beobachtet hat, dürften zu den Elementarreaktionen gehören.

Auch die erwähnte Reaktion von Na mit HCl folgt dem Typus der Elementarreaktionen. Der langsamere Verlauf dieser Reaktionen erklärt sich daraus, daß die Umsetzung

$$Na + HCl = NaCl + H$$

mit etwa 7 kcal endotherm ist. Eine Aktivierungswärme von 7 kcal würde bedingen, daß nur der

$$e^{-\frac{7000}{RT}} = \tfrac{1}{300}\text{ste Teil}$$

der Stöße zur Umsetzung führt. Dies steht mit unseren vorläufigen Messungen über die Breite der Reaktionszone im Einklang.

Die Lumineszenz. Wir besprechen zuerst das Leuchten der Reaktion von Na mit J_2. Der wichtigste Anhaltspunkt für die Deutung seiner Entstehung ist die Beobachtung, daß die maximale Lichtemission nicht an der Stelle des maximalen Umsatzes erfolgt, sondern 5 bis 6 cm von ihr nach der Na-Seite gelegen ist (vgl. Fig. 5 und 7 und Tabelle 2). Dieses zeigt, daß die primäre Reaktion, die beim Zusammentreffen von Na mit J_2 eintritt und zur Bildung von NaJ führt, selbst nicht leuchtet. Welcher Art die Reaktion ist, die zur Anregung des Lichtes führt, kann zurzeit noch nicht in allen Teilen sicher entschieden werden. Doch läßt sich ein Mechanismus angeben, der den bisherigen Beobachtungen gerecht wird und mit anderweitigen Erfahrungen im Einklang steht. Andere Erklärungsmöglichkeiten, die ebenfalls in Erwägung gezogen werden, scheinen uns ausschließbar, doch möchten wir auf diese Beweisführung hier verzichten, weil demnächst zu veröffentlichende Untersuchungen eine genauere und kürzere Diskussion ermöglichen werden.

Als primäre Reaktion nehmen wir an:

$$Na + J_2 = NaJ + J + 33{,}5\,\text{kcal}, \qquad (1)$$

auf diese folgen dann die nebeneinanderlaufenden sekundären Reaktionen*:

$$Na + J = NaJ + 68{,}7\,\text{kcal}, \qquad (2a)$$

$$Na_2 + J = NaJ + Na + \text{etwa } 54\,\text{kcal}, \qquad (2b)$$

$$J + J = J_2 + 35{,}2\,\text{kcal}. \qquad (2c)$$

Diese Wärmetönungen gelten für $T = 0$ und beziehen sich auf den Dampfzustand. Ihre Berechnung ist als Anhang beigefügt.

Die Quantentheorie fordert, daß nur solche Elementarprozesse die *D*-Linie anregen können, die mindestens eine Energie von der Größe

* Die Bandenfluoreszenz des Na-Dampfes zeigt, daß dieser zum Teil aus Na_2-Molekülen besteht, vgl. z. B. Pringsheim, ZS. f. Phys. **38**, 161, 1926.

$h\nu (\nu = 5{,}1 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1})$ freimachen. In Kalorien pro Molekül entspricht dies einer Wärmetönung von mindestens 48,3 kcal.

Daraus folgt, daß die primäre Reaktion (1) das Na-Atom nicht anzuregen vermag; dagegen sind die sekundären Reaktionen (2a) und (2b) hierzu fähig, nicht aber die Reaktion (2c).

Bei der Reaktion (2a) kann die Anregung durch Zusammenstoß des entstehenden NaJ-Moleküls mit einem an der Reaktion unbeteiligten Na-Atom eintreten, bei der Reaktion (2b) könnte das bei der Reaktion freiwerdende Na-Atom in den angeregten Zustand versetzt werden, oder auch hier das entstehende NaCl (wenn es die ganze Reaktionsenergie in Form von Schwingungsenergie mitnimmt*) durch Stoß ein unbeteiligtes Na-Atom anregen.

Aus der gefundenen Emission von Nebenserienlinien des Natriums, die bis zu 113 kcal Anregungsenergie erfordern, können wir schließen, daß der Elementarprozeß wenigstens die Hälfte dieser Energie liefert, da man nicht annehmen kann, daß mehr als zwei Elementarprozesse bei der Anregung zusammen wirken. Wenn die Sekundärreaktion gemäß (2b) in einer Spaltung von Na-Molekülen besteht, so kann diese nur in dem letztgenannten Sinne verlaufen, daß also das entstehende NaCl die Anregungsenergie durch Stoß überträgt. Ein solches könnte maximal 78 kcal mitnehmen, wogegen eine direkte Anregung des freiwerdenden Na-Atoms nur 48,3 kcal aufspeichern und daher die Anregung der Nebenserienlinien kaum bewirken könnte**.

Für die weitere Beurteilung des Mechanismus muß noch die quantitative Beziehung zwischen Umsatz und emittiertem Licht in Betracht gezogen werden. Nach der Quantentheorie kann bei einer Chemilumineszenz nicht mehr Licht entstehen, als ein Lichtquant für je einen zur Anregung fähigen chemischen Elementarprozeß. Die theoretisch 100%ige Lichtausbeute (Güteverhältnis = 1) ist also dann vorhanden, wenn jeder Elementarprozeß, bei dem sich ein J-Atom mit einem Na-Atom im Wege der Reaktion (2a) oder (2b) vereinigt, zur Emission eines Lichtquants der *D*-Linie führt.

---

* Vgl. H. Hasche u. M. Polanyi und E. Vogt, l. c.

** Auch die von St. v. Bogdandy und M. P. beobachtete intensive Anregung des CuCl-Spektrums in der $Na + Cl_2$-Flamme entscheidet zugunsten der Lichtanregung durch Stoß. Über diese Beobachtung soll demnächst berichtet werden. Das gleiche ergibt sich bei H. B. und B. Josephy aus Anregung beigemengten Quecksilbers.

Wenn die ganze Umsetzung über die primäre Reaktion (1) und über die sekundären Reaktionen (2a) und (2b) läuft und jeder sekundäre Prozeß ein Lichtquant emittiert, so müßte für je 2 Mole entstandener Na J 48,3 kcal als Licht ausgestrahlt werden. Jede Vereinigung von J-Atomen zu J_2-Molekülen würde die ausgestrahlte Lichtmenge beeinträchtigen und wäre in diesem Sinne in Betracht zu ziehen. Da wir jedoch über den Umfang dieser Molekülbildung nichts wissen, so definieren wir die 100 %ige Lichtausbeute unter Vernachlässigung derselben.

Aus den Messungen über die Lichtempfindlichkeit des Auges in verschiedenen Spektralbereichen ergibt sich nach Gibson und Tyndall* als Mittelwert von 250 Beobachtern eine relative Empfindlichkeit des Auges für *D*-Licht von 0,767. Wenn wir das mechanische Lichtäquivalent nach H. E. Ives** zu 0,001 45 $\frac{\text{Watt}}{\text{Lumen}}$ ansetzen, so erhalten wir als Energiewert der Strahlung einer Hefnerkerze an *D*-Licht den Wert $2{,}385 \cdot 10^{-2}$ Watt. Ein Elementarquant *D*-Licht entspricht $3{,}33 \cdot 10^{-12}$ Erg ($\nu = 1{,}7 \cdot 10^{4}\ \text{cm}^{-1}$). Daraus ergibt sich, daß die Strahlung einer Hefnerkerze von *D*-Licht der Emission von $7{,}2 \cdot 10^{16}$ Quanten pro Sekunde entspricht. Bei 100 % Lichtausbeute würde also für den Umsatz von $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ Mol pro Sekunde die *D*-Strahlung die Helligkeit einer Hefnerkerze erreichen.

Auf Grund dieser Zahlen sind die in Tabelle 2 angegebenen Zahlen über die Lichtausbeute der Lumineszenz berechnet worden. Die Messung erfolgte visuell mit Hilfe eines Lummerschen Photometers durch Vergleich mit einer gelben Glühlampe, deren Stärke mit Hilfe einer Normal-Hefnerkerze (P. T. R. geeicht) bestimmt war.

Das Ergebnis zeigt (vgl. Tabelle 2), daß nur $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{500}$ der theoretisch möglichen Lichtintensität wirklich auftritt***.

Der Ausfall kann auf verschiedenen Ursachen beruhen.

1. Wiedervereinigung der J-Atome zu J_2-Molekülen.

---

* K. S. Gibson und E. P. T. Tyndall, Comm. Intern. de l'éclair, Recueil des travaux Genève 1924, S. 232.

** H. E. Ives, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 635, 1924.

*** Ein genauer Vergleich mit der Lichtausbeute früher untersuchter Chemilumineszenzen ist nicht möglich, da die Ausbeute nicht gemessen wurde. Immerhin kann auf Grund persönlicher Mitteilungen der Herren Kautsky und Zocher geschätzt werden, daß die Lichtausbeute in ihren Versuchen etwa 10^{-6} betragen konnte. Von gleicher Größenordnung war vermutlich, wie in der Einleitung dieser Arbeit ausgeführt worden ist, die Lichtausbeute bei Haber und Zisch.

Tabelle 2. Lichtausbeute der Reaktionen.

Versuch Nr.	Na-Temperatur °C	Reaktion	Apparatanordnung	HK	Umsatz . 10^6 Mol/sec	Lichtausbeute in ‰
601	320	J_2	II	$1.6 \cdot 10^{-3}$	1,07	0,32
602	340	J_2	II	8	2,9	0,58
602	340	J_2	II	6	1,28	1,01
602	340	J_2	II	7	1,2	1,23
603	325	Cl_2	II	86	4,1	4,5
603	325	Cl_2	II	28	2,7	2,3
603	330	Cl_2	II	16	2,6	1,3
604	340	Cl_2	I	180	8,7	4,8
604	330	Cl_2	I	70	6,5	2,4
605	330	J_2	I	6	1,02	1,3
605	330	J_2	I	10,5	3,5	0,6

2. Die sekundären Reaktionen (2a) $Na + J = NaJ$ und (2b) $Na_2 + J = NaJ + Na$ können zum Teil ohne Lichtemission vor sich gehen. Insbesondere kann dies dadurch bewirkt sein, daß die Reaktion $Na + J$ nur als Wandreaktion verläuft und das ganze Licht von der Reaktion (2b) herrührt, deren Umfang durch die geringe Zahl der vorhandenen Na_2-Moleküle sehr eingeschränkt ist.

3. Wenn der Mechanismus der Lichterzeugung darin besteht, daß ein im Gasraum entstandenes NaJ-Molekül seine Energie durch Stoß an ein Na-Atom abgibt, so ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das NaJ-Molekül, ohne ein Na-Atom zu treffen, an die Wand gelangt und so für die Lichtanregung verloren geht. Es kann auch seine Anregungsenergie vor dem Zusammenstoß mit dem Na-Atom ganz oder teilweise ausstrahlen (etwa im Ultraroten) und hierdurch seine Fähigkeit zur Lichtanregung einbüßen.

Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeiten ergiebt sich schließlich folgende Beschreibung unserer Versuchsergebnisse.

Bei der primären Reaktion werden J-Atome freigemacht, die zur Hälfte nach der J_2-Seite, zur anderen Hälfte nach der Na-Dampfseite abdiffundieren. Die erste Hälfte geht für die sekundäre Reaktion mit Na-Dampf verloren, die zweite bildet NaJ, das in der sekundären Niederschlagskurve sichtbar wird. Das Maximum des sekundären Umsatzes fällt nicht mit dem maximalen Licht zusammen, weil die Lichtausbeute der sekundären Reaktion entlang des Rohres nicht gleich ist, sondern mit steigendem Na-Drucke anwächst*. Dieses bewirkt, daß an der Stelle

* Naturw. **13**, 711, 1925.

maximaler Lichtintensität kaum noch ein Niederschlag nachweisbar ist. Die Lichtausbeute schätzten wir an diesen Stellen zu etwa 10 %.

Prinzipiell wichtig ist die Frage, ob man zur Erklärung der Lichterzeugung anzunehmen hat, daß eine reine Vereinigungsreaktion $Na + J = NaJ$ vor sich geht, was theoretisch bedenklich ist, oder ob man mit der Annahme doppelter Umsetzungen von der Art $Na_2 + J = NaJ + Na$ auskommt. Die letztere Annahme, die wir in unserer vorläufigen Mitteilung als unwahrscheinlich bezeichnet haben, wird durch seither gemachte Beobachtungen über das Verhalten des Leuchtens bei Überhitzung der Reaktionszone außerordentlich nahegelegt.

Die Lichtausbeute fällt nämlich bei Erhitzung des Rohres, in dem die Flamme brennt, stark ab (bei Erhitzung von 300 auf 400° auf etwa $^1/_4$). Diese Temperaturabhängigkeit tritt wie beim Jod, so auch beim Chlor in den Reaktionen mit Na und K auf. Diese kann kaum anders erklärt werden, als durch die Annahme, daß die thermische Zersetzung der Na_2-Moleküle einen Ausfall an lichtanregenden Prozessen bewirkt, daß also nur die Na_2-Moleküle die Fähigkeit haben, mit atomarem Halogen (schnell genug) zu reagieren.

Diese Schlußfolgerung wird dadurch gestützt, daß die Überhitzung der $Na + HgCl_2$-Flamme deren Leuchtkraft nicht vermindert. Bei der $HgCl_2$-Reaktion kann nämlich auch der atomare Na-Dampf durch lediglich doppelte Umsetzung reagieren:

$$\begin{aligned} 1.\ Na + HgCl_2 &= NaCl + HgCl \\ 2.\ Na + HgCl &= NaCl^* + Hg \\ Na + NaCl^* &= Na' + NaCl \end{aligned}$$

und das Licht anregen. Damit ist verständlich, daß bei dieser Reaktion die Na_2-Moleküle keine bevorzugte Rolle spielen*.

Diese Auffassung ist nur bei einer ausreichenden Konzentration der Na_2-Moleküle vertretbar. Nach den Messungen von P. Pringsheim** über die Dissoziationswärme der K_2-Moleküle scheint ein ausreichender Anteil an Na_2-Molekülen im Na-Dampf vorhanden zu sein, um die gefundenen Lichtausbeuten zu erklären. Man könnte demnach die Disso-

* Hiernach können wir uns dem Reaktionsschema von V. Kondratjew (l. c.) nicht anschließen, der das $K + HgCl_2$-Leuchten auf die $K + Cl$-Reaktion zurückführt nach dem Schema:

$$\begin{aligned} K + HgCl_2 &= KCl + Hg + Cl \\ K + Cl &= KCl^* \\ K + KCl^* &= K' + KCl. \end{aligned}$$

** A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **44**, 613. 1927.

ziationswärme von Na_2 zu etwa 15000 cal annehmen, was bei 300° C und 0,001 mm Druck einige Promille Na_2 im Na-Dampf ergibt. Es wäre also anzunehmen, daß 99,5 % der J- (bzw. Cl-) Atome sich an der Wand mit Na-Atomen vereinigen und nur etwa 0,5 % dazu verwendet werden, um die Gesamtheit der von Na-Dampfstrom mitgeführten Na_2-Moleküle zu zersetzen, und daß jeder solcher Elementarprozeß zur Emission eines Lichtquants führt.

Erwähnt sei noch, daß bei der Cl_2-Flamme abweichend von der J_2-Flamme auch die Molekülrückbildung aus den Atomen

$$Cl + Cl = Cl_2 + 58{,}5\ \text{kcal}$$

zur Anregung von Na-Atomen ausreicht. Der Verlauf dieses Vorgangs ist jedoch wenig wahrscheinlich, da beim Zusammenstoß von Cl_2^* mit Na wohl kaum eine Anregung des Atoms, sondern die Bildung von NaCl zu erwarten ist.

Die Unterschiede zwischen der Cl_2- und J_2-Flamme beobachteten wir in: s1. Die ekundäre Niederschlagszone bei Jod fehlt bei der Reaktion von Chlor mit Natrium. 2. Es besteht ein größerer Abstand des Lichtmaximums von dem Niederschlagsmaximum bei Jod als bei Chlor; beide Tatsachen erklären sich durch die Annahme, daß atomares Cl schneller mit Na-Dampf reagiert als atomares J.

Herrn St. v. Bogdandy danken wir auch an dieser Stelle für seine bereitwillige Hilfe bei Ausgestaltung der Apparatur. Die Unterstützung seitens unseres technischen Assistenten, Herrn K. Hauschild, ist uns auch bei Ausführung dieser Arbeit sehr förderlich gewesen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre sehr wirksame Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Anhang.

Berechnung der Dissoziationswärme von NaCl, NaBr und NaJ beim absoluten Nullpunkt. Die Dissoziationswärme Q können wir durch folgende Summation berechnen:

Q_1	bezeichnet d. Wärmetönung f. $T = 0$ d. Vorganges	$[Na]_{fest} - \frac{1}{2}(Cl_2)_{Gas} - [NaCl]_{fest}$
Q_2	" " " " " " "	$(Na)_{Gas} - [Na]_{fest}$
Q_3	" " " " " " "	$(NaCl)_{Gas} - [NaCl]_{fest}$
$\frac{1}{2}Q_4$	" " " " " " "	$Cl_{Atom} - \frac{1}{2}(Cl_2)_{Gas}$

Es wird $Q = Q_1 + Q_2 - Q_3 + \frac{1}{2}Q_4$.

Berechnung von Q_1:

Es ist z. B. für NaCl

$$Q_1 = Q_{273} + \int_0^{273} c_{[Na]} \cdot dT + \int_0^{273} c_{(Cl)} \cdot dT - \int_0^{273} c_{[NaCl]} \cdot dT,$$

wobei $c_{[Na]}$, $c_{(Cl)}$, $c_{[NaCl]}$ die spezifischen Wärmen von festem Na, gasförmigem $\frac{1}{2}(Cl_2)$ und festem NaCl bedeuten.

	NaCl kcal	NaBr kcal	NaJ kcal
Q_{273} = Bildungswärme bei $T = 273^0$	97,8	90,45	76,5
$\int_0^{273} c_{[Na]} \cdot dT$ = Wärmeinhalt des festen Natriums . 1,36	2,29	2,29	2,29
$\int_0^{273} c_{(Cl)} \cdot dT$ = Wärmeinhalt des Halogens 0,93			
$\int_0^{273} c_{[NaCl]} \cdot dT$ = Wärmeinhalt des festen Salzes	2,24	2,42	2,57
$Q_1 =$	97,85	90,32	76,22

Berechnung von Q_2:

Verdampfungswärme des festen Na ($T = 0^0$) . . . . . 26,4 kcal
Schmelzwärme des festen Na ($T = 0^0$) . . . . . 0,6 kcal
$Q_2 = 27{,}0$ kcal

Berechnung von Q_3:

Es ist z. B. für NaCl

$$Q_3 = V_{1573} + S_{NaCl} + \int_0^{Smpkt.} c_{[NaCl]} \cdot dT + \int_{Smpkt.}^{1573} c_{\{NaCl\}} \cdot dT - \int_0^{1573} c_{(NaCl)} \cdot dT$$

mit der Bedeutung $c_{[NaCl]}$, $c_{\{NaCl\}}$, $c_{(NaCl)}$ für die spezifischen Wärmen von festem, flüssigem und gasförmigem Salz; $c_{(NaCl)}$ ist zu 7 cal angenommen. V_{1573} ist die Verdampfungswärme bei $T = 1573^0$; für NaBr wurde $1523^0\,K$, für NaJ $1473^0\,K$ gewählt, weil diese Temperaturen in der Mitte der von v. Wartenberg* aufgenommenen Dampfdruckkurven gelegen sind, aus denen die Verdampfungswärmen abgeleitet wurden.

* H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **27**, 162 und 568, 1921.

	NaCl kcal	NaBr kcal	NaJ kcal
Verdampfungswärme der festen Salze bei $T = 1573^0$ bzw. 1523^0 bzw. 1473^0	44,34	38,58	37,00
Schmelzwärme beim Schmelzpunkt	7,22	6,5	6,0
Wärmeinhalt des Salzes $0 - 273^0$	2,24	2,42	2,57
Wärmeinhalt des Salzes 273^0 — Smpkt.	10,72	10,0	9,05
Wärmeinhalt des Salzes Smpkt. — T	6,90	7,07	7,52
Wärmeinhalt der gasförmigen Salze $0^0 - T$	10,73	10,40	10,06
$Q_3 =$	60,69	54,17	52,08

Berechnung von Q_4:

Aus den optischen Daten* ergibt sich $\frac{1}{2} Q_4 =$ Dissoziationswärme von $\frac{1}{2}(Cl_2)$, $\frac{1}{2}(Br_2)$, $\frac{1}{2}(J_2)$	29,25	22,6	17,6

Daraus ergeben sich die Bildungswärmen Q:

	NaCl kcal	NaBr kcal	NaJ kcal
$Q = Q_1 + Q_2 - Q_3 + \frac{1}{2} Q_4$	**93,4**	**85,8**	**68,7**
Für die Primärreaktion ergibt sich (z. B. $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$)	34,9	40,6	33,5

Die so berechneten Zahlen stimmen mit den optischen Werten überein, die J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson** aus Bandenspektren und A. Terenin*** für NaJ aus Fluoreszenzbeobachtungen erhielten.

Der Streuungseffekt. Die stationäre Reaktionszone können wir in viele Scheiben kleiner Dicke von konstanter Konzentration der reagierenden Substanzen zerlegt denken. Jede dieser Scheiben sendet infolge der Reaktion $A + B = C + D$ Teilchen C (z. B. NaCl, NaJ) nach allen Raumrichtungen gleichmäßig aus und daraus wird eine Verbreiterung des Bildes, das auf der Rohrwand durch Niederschlag der Teilchen C entsteht, gegenüber der erzeugenden Scheibe, also ein „Streuungseffekt" resultieren.

Man könnte daran denken, diesen zu berechnen, indem man von der unendlich dünnen Scheibe ausgehend über die Rohrlänge integriert. Die Berechnung des Intensitätsverlaufs auf der Rohrwand, den die Strahlung (das Fortschleudern der Teilchen C entspricht dieser durchaus) aus einer

* H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

** J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ebenda **43**, 155, 1927.

*** A. Terenin, ebenda **37**, 98, 1926.

dünnen Scheibe verursacht, zeigt, daß die Strahlung in dem Punkt der Rohrwand, welcher der Scheibe angehört, unendlich wird, so daß die Bestimmung einer Halbwertsbreite unmöglich ist, auf die es uns ankommt.

Wir müssen also von Scheiben endlicher Dicke ausgehen und durch ein Näherungsverfahren die Halbwertsbreite zu bestimmen versuchen. Für die Strahlung auf die Wand eines zylindrischen Rohres (Anordnung I) ergeben sich im Verlaufe der Rechnung elliptische Funktionen, für die Strahlung auf einen zentrischen dünnen Stab (Anordnung II mit sehr dünnem Stab) findet man einen Ausdruck

$$S = \int_0^{\pi/2} \cos^2\gamma \, . \, d\gamma = -a \ln \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2},$$

wobei $\operatorname{tg}\gamma = \frac{a}{r}$, a die Schichtdicke, r den Radius des Zylinders bedeutet. Man mißt am besten die Schichtdicke in Einheiten des Radius und bestimmt aus dem Verlauf des Integrals die Halbwertsbreite der Kurve in Einheiten von r. Man sieht dann sofort, daß für sehr kleine Schichtdicken die Halbwertsbreite in r gemessen sehr klein wird, weil a sehr klein wird; für sehr große Schichtdicken wird am Rande der homogenen Scheibe die Intensität die Hälfte der Intensität in der Mitte betragen (weil man dort eine gleiche Schicht anfügen müßte). Die Schichtlänge wird hier gleich der Halbwertsbreite, die „Verbreiterung" gleich Null. Bestimmen wir durch die Variation von a/r die zu unseren Versuchen zugehörigen Werte, so sehen wir, daß diese in ein flaches Maximum des Verlaufs der Verbreiterung in Abhängigkeit von a/r fallen, das von $\frac{a}{r} = 0{,}1$ bis 1,0 reicht und etwa 0,14 bis 0,17 beträgt.

Wird noch berücksichtigt, daß wir den Niederschlag auf einem zylindrischen Stab beträchtlicher Dicke (Anordnung II) oder an der Wand des Zylinders (Anordnung I) messen, so ergibt sich als Korrektur für:

Anordnung I: Zylinder 1,4 cm Radius . . . . . 0,6 cm
Anordnung II: zylindrischer Ringraum 0,7 cm, Radiendifferenz . . 0,1 cm

Diese Zahlen sind von der im Niederschlag gefundenen Halbwertsbreite zu subtrahieren (Tabelle 1, letzte Spalte: Berechnung von k').

Temperatursteigerung durch die Reaktion. Wir sehen hier davon ab, zu untersuchen, inwieweit sich in dem Reaktionsgemisch überhaupt eine definierte Temperatur einstellt und berechnen aus Umsatz und Wärmeleitvermögen die Grenze der möglichen Temperatursteigerung. Es sei w die Wärmeleitung der Gase im Rohr, U der Umsatz pro

Kubikzentimeter und Sekunde, Q die Wärmetönung pro Äquivalentumsatz, R der Halbmesser des Rohres und r die von der Rohrachse gemessene radiale Entfernung eines Punktes. Die Verteilung des Umsatzes im Rohrquerschnitt sei als gleichmäßig angenommen. Den längs des Rohres vor sich gehenden Wärmefluß wollen wir beiseite lassen.

Dann ist im stationären Zustande

$$-w \cdot \frac{dt}{dr} = \frac{Q \,.\, U \,.\, r^2 \pi}{2 r \pi} = \frac{Q \,.\, U \,.\, r}{2},$$

woraus

$$t = -\frac{Q \,.\, U \,.\, r^2}{4 w} + \text{konst.}$$

Setzt man T_0 die Temperatur der Rohrwand, so ist

$$T = T_0 + \frac{Q \,.\, U}{4 w} (R^2 - r^2).$$

Für einen Umsatz von $5 \,.\, 10^{-6}$ Mol/sec in 30 ccm ergibt sich bei einem Wärmeleitvermögen von $6 \,.\, 10^{-5}$ cal/cm . sec . Grad eine Temperaturerhöhung von 340° für den Mittelpunkt des zylindrischen Rohres ($R = 1{,}38$ cm). Im ringförmigen Reaktionsraum (Anordnung II) berechnet sich die mögliche Temperatursteigerung für die Mitte des Ringspalts zu 20° C.

Über die Systematik der Isotopen.

Von **Guido Beck** in Wien.

Mit 1 Tafel. (Eingegangen am 23. Dezember 1927.)

Die von Aston gemessenen Isotopen lassen sich in ein einfaches Schema einordnen. Es ergeben sich einige charakteristische Gesetzmäßigkeiten, welche einerseits gewisse Voraussagen über noch nicht beobachtete Isotope gestatten, andererseits einige Anhaltspunkte über den Bau der Atomkerne zu geben scheinen.

§ 1. Einleitung. Über den Bau der Atomkerne liegen bis heute eine große Anzahl von Beobachtungen vor: die radioaktiven Erscheinungen, die Atomzertrümmerung, die Massenbestimmung der Isotopen, der Packungseffekt und schließlich die Bestimmung des magnetischen Moments der Kerne aus der Feinstruktur der Bandenspektren. Aus der letzten Zeit datieren einige Versuche*, die radioaktiven Erscheinungen modellmäßig zu behandeln. Diese Versuche greifen das Problem der Kernstruktur von der Seite der hohen Ordnungszahlen her an und können nur über gewisse Vorgänge an der „Kernperipherie" etwas aussagen. Andererseits besitzen gerade die radioaktiven Erscheinungen einige Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Spektren, die hoffen läßt, daß sich die dort gewonnenen Begriffe auf den Kernbau übertragen lassen. Das vollständigste Beobachtungsmaterial, das über die leichteren Kerne vorliegt, bilden die Massenbestimmungen der Isotopen durch Aston. Es liegen eine Reihe älterer Arbeiten** vor, welche versuchen, von gewissen fiktiven radioaktiven Zerfallsprozessen ausgehend, die bekannten Isotopen als Zerfallsprodukte einiger weniger Muttersubstanzen aufzufassen und die zu einer Systematik der Isotopen führen. Ich bin nun, von einer gänzlich anderen Seite her, nämlich von gewissen Gesetzmäßigkeiten im Bau der leichteren Kerne, von F bis S, zu einer ähnlichen Systematik der Isotopen gelangt und glaube hier doch noch einmal auf diesen Gegenstand zurückkommen zu dürfen, wenn auch einige der hier mitgeteilten Resultate wenigstens implizite bereits in den zitierten Arbeiten enthalten sind, in der Hoffnung, daß die angefügte Tabelle bei der Auswahl der auf die Kerneigenschaften zu untersuchenden Isotopen einige Winke geben

---

* E. Rutherford, Phil. Mag. **4**, 580, 1927; D. Enskog, ZS. f. Phys. **45**, 852, 1927.

** A. van den Broek, Phys. ZS. **17**, 260, 579, 1916; **22**, 164, 1921; W. D. Harkins, Phys. Rev. **15**, 73, 1920; Phil. Mag. **42**, 305, 1921; E. Kohlweiler, Phys. ZS. **21**, 311, 543, 1920; **22**, 243, 1921; F. Kirchhoff, ebenda **21**, 711, 1920; vgl. auch F. W. Aston, Isotope, deutsche Übersetzung (Leipzig 1923), S. 124, sowie auch die dort zitierte Literatur.

könne. In die Tabelle wurden nur die Isotopen bis zur Ordnungszahl 60 aufgenommen, die der schwereren Atome wurden bisher noch nicht ausreichend untersucht.

§ 2. **Erklärung der Tabelle.** In der Kolonne links sind zunächst die Symbole S der chemischen Elemente, die Ordnungszahlen im periodischen System 0, die (ganzzahligen) Isotopengewichte A und die Anzahl der Kernelektronen $Z = A - 0$ eingetragen. Als Atomgewichte A sind sämtliche ganzen Zahlen eingetragen, beginnend von $A = 3$. Die Anzahl der Kernelektronen setzen wir folgendermaßen fest: es gehört zu

$A = 4n$	$Z = 2n$	Type β,
$4n + 1$	$2n + 1$	γ,
$4n + 2$	$2n + 2$	δ,
$4n + 3$	$2n + 2$	α.

Dadurch sind dann natürlich auch die Ordnungszahlen der entsprechenden Isotopen bestimmt. Der Einfachheit halber bezeichnen wir diese vier Typen von Isotopen mit den oben angegebenen griechischen Buchstaben. Dieses Schema, das linker Hand in der Tabelle eingetragen ist, soll im folgenden als Grundschema der Tabelle bezeichnet werden.

Die auf diese Art erhaltenen Isotopen stellen noch nicht die realen Isotopen dar. Zu diesen gelangen wir vielmehr erst, indem wir zu den im Grundschema angegebenen Aggregaten weitere Elektronen anlagern. Diejenigen Isotopen, die durch Anlagerung derselben Anzahl von Elektronen entstehen, sind jeweils in einer vertikalen Rubrik von je vier Kolonnen eingetragen, wobei unterschieden ist, von welcher der vier Typen das betreffende Isotop herrührt*. Die Zeile, in der ein Isotop eingetragen ist, ist durch seine Ordnungszahl bestimmt, bei den Ordnungszahlen, zu denen drei Zeilen gehören, sind die Isotopen durchweg in der obersten der drei Zeilen eingesetzt. Die Kolonne, in der ein Isotop steht, ist gegeben durch die Anzahl von Kernelektronen, die dem entsprechenden Aggregat im Grundschema angelagert werden müssen, und durch diejenige der vier Typen, an welche die Anlagerung erfolgt. Ein Pfeil $\uparrow$, welcher vom Aggregat des Grundschemas zum Platze des entsprechenden Isotops in der Tabelle weist, kennzeichnet jeweils eine Elektronenanlagerung.

Da wir auch Anlagerungen der Kolonne $(-1), \delta$ zulassen, so lassen sich in unsere Tabelle alle Isotopen eintragen, deren Kernelektronenzahl

* Maßgebend für den Platz eines Isotops ist in der Tabelle jeweils die Pfeilspitze $\uparrow$, nicht das dazugeschriebene Symbol des Isotops, welches bald über, bald unter der Pfeilspitze eingetragen ist.

gleich oder größer ist als das halbe Atomgewicht. Die treppenförmige Linie in der Tabelle trennt noch diejenigen Plätze ab, die Kernen mit negativer Gesamtladung entsprechen würden. In der gewählten Anordnung ist also für die möglichen Isotopen keine Einschränkung enthalten außer den beiden eben genannten, die ja bekanntlich durch die Erfahrung ausnahmslos gerechtfertigt werden. Physikalische Zusammenhänge können erst durch Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Tabelle zum Vorschein kommen, durch die Anordnung selbst ist noch keine wesentliche Auswahl getroffen. Es wird sich lediglich zeigen, daß die gewählte Anordnung bequem ist.

In die so erhaltene Tabelle sind nun die bekannten Isotopen eingetragen. Ferner sind einige Plätze mit eingeklammerten Bezeichnungen oder mit Fragezeichen besetzt. Die diesen Plätzen entsprechenden Isotopen sind noch nicht festgestellt worden, von diesen wird weiter unten die Rede sein*.

§ 3. Gesetzmäßigkeiten in der Tabelle. Die Betrachtung der Tabelle ergibt nun sofort, daß die Isotopen nicht willkürlich über die Plätze in der Tabelle verteilt sind, sondern daß sich in ihrer Verteilung gewisse Gesetzmäßigkeiten bemerkbar machen.

Zunächst erkennt man, daß in gröbster Annäherung die Anzahl der an das Grundschema anzulagernden Kernelektronen linear mit dem Atomgewicht ansteigt. Dies gilt nicht nur für die Isotopen der Tabelle, sondern auch die Isotopen der schwersten Elemente fallen noch unter diese Regel. (Für das Zwischengebiet, etwa von den Ordnungszahlen 60 bis 80, sind, wie schon erwähnt, die Isotopen noch nicht experimentell untersucht worden.)

Der zweite bemerkenswerte Umstand besteht in der Periodizität vier, die sich schon in unserem Grundschema bemerkbar macht.

Wir betrachten nun die Isotopen innerhalb einer Kolonne. Es zeigt sich, daß diese innerhalb einer Kolonne in der Regel eine ununterbrochene Reihe bilden. Daß dabei die aufeinanderfolgenden Isotopen jeweils vier Zeilen voneinander entfernt sind, ist durch die Anordnung der Tabelle bedingt.

Schließlich ergibt sich noch eine auffallende Regelmäßigkeit in der Verteilung der Isotopen über die vier Grundtypen. Wir fassen die Rubriken mit gerad- und ungeradzahliger Elektronenanlagerung gesondert

* Die in der Tabelle eingetragenen Isotopen sind der Zusammenstellung in St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 1927, S. 357 und der Arbeit von F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927 entnommen.

ins Auge. Bei den ungeradzahligen Rubriken zeigte es sich, daß in der Tabelle die Kolonnen β und δ nicht besetzt sind. Eine Ausnahme macht lediglich die Kolonne $(-1), \delta$, die aber nur für die ersten 16 Kerne in Betracht kommt. Ferner ergibt es sich, daß die Kolonne γ stärker besetzt ist als α.

Bei den geradzahligen Rubriken steht es nun auffallenderweise gerade umgekehrt. Hier sind die Kolonnen β und δ am stärksten besetzt, hierauf folgt die Kolonne α und schließlich γ.

Über gewisse theoretische Vorstellungen, zu denen die Gesetzmäßigkeiten führen, soll später, in § 5, die Rede sein. Im nächsten Paragraphen sollen zunächst einige Isotopen der Tabelle etwas näher diskutiert werden, insbesondere im Hinblick auf Vorhersagen über noch nicht untersuchte Isotopen. Zu diesem Zwecke sprechen wir die oben genannten Gesetzmäßigkeiten in Form von vier Stabilitätsregeln aus.

1. Die Stabilität eines Isotops ist in der Mitte einer Kolonne am größten und nimmt gegen die Enden hin ab.

2. Innerhalb der geradzahligen Rubriken besitzen die Kolonnen β und δ die größte Stabilität, dann folgen α und γ.

3. Innerhalb der ungeradzahligen Rubriken besitzt die Kolonne γ die größte Stabilität, an zweiter Stelle kommt α.

4. Die Kolonnen β und δ der ungeradzahligen Rubriken sind instabil.

Diese Regeln sind jedoch nur qualitative Aussagen, die die Verhältnisse nur in erster Annäherung beschreiben; insbesondere sei bemerkt, daß sich der Ausdruck „Stabilität“ hier lediglich auf die Verteilungsdichte der Isotopen auf die verfügbaren Plätze bezieht und nicht direkt mit der Lebensdauer der radioaktiven Isotopen zusammenhängt.

§ 4. Diskussion der Tabelle. Isotopenvorhersage. Über die Isotopen der ersten 16 Zeilen der Tabelle sollen weiter unten noch einige Bemerkungen gemacht werden. Wir beginnen hier unseren Gang durch die Tabelle mit dem Fluorisotop F 19. Die Isotopen von F 19 bis S 34 zeigen das einfachste Bild in der ganzen Tabelle. Sie entstehen aus dem Grundschema durch die Anlagerung von Null Elektronen, sind also mit den Aggregaten des Grundschemas identisch. Auf ein einfaches Isotop vom Gewicht $4m + 3$ folgt jeweils ein Isotopentripel. In dieser Gruppe von 16 Isotopen ist nur das Ne 21 nicht mit Sicherheit nachgewiesen; der Umstand, daß dieses Isotop am oberen Ende der Isotopenreihe in der Kolonne 0, γ steht, läßt die Möglichkeit offen, daß es instabil ist (1. Stabilitätsregel). Es sei hier darauf hingewiesen, daß in der

Tabelle am Ende jeder Reihe in einer Kolonne jeweils noch der nächste Platz durch ein Fragezeichen und durch einen gestrichelten Pfeil gekennzeichnet ist. Wir können ja von vornherein nicht wissen, wo jeweils die Reihe abbricht und nach der 1. Stabilitätsregel ist offenbar die Wahrscheinlichkeit für ein Isotop am Ende einer Reihe größer als auf einem isolierten Platz. Die Fragezeichen an den besprochenen Plätzen sollen somit lediglich auf die Möglichkeit hinweisen, daß einzelne dieser Plätze realen Isotopen entsprechen.

Die einfache Gesetzmäßigkeit der F — S-Gruppe setzt sich zunächst noch in Cl 35 und A 36 fort. A 37 existiert aber nicht mehr, das ihm entsprechende Aggregat lagert ein Elektron an und geht in das Isotop Cl 37 über. Merkwürdig ist das Fehlen der in der Tabelle ebenfalls durch Fragezeichen angedeuteten Isotopen A 38, Ca 42, Ti 46, Cr 50 in der Kolonne 0, δ, da ja das nächste, Fe 54, wieder existiert. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß diese Isotopen, wenn auch in sehr geringer Menge, doch vorhanden sind.

Von einigem Interesse ist die Kolonne 2, α. Es ergibt sich einige Wahrscheinlichkeit für das Isotop Sc 47. Dafür spricht auch das chemische Atomgewicht des Sc, 45,1. Das nächste Isotop dieser Kolonne, K 43, könnte, wie schon Harkins vermutete, für die Radioaktivität des K verantwortlich sein.

Die nächsten Isotopen zeigen nichts bemerkenswertes. In der Kolonne 6, δ unterbricht das Isotop Sr 90 die Reihe. Dieses Isotop dürfte vermutlich real sein. Über die Radioaktivität des Rb ist aus der Tabelle wenig zu entnehmen*.

Die Isotopen von Nb bis Pd sind noch nicht untersucht worden. Hier lassen sich einige Voraussagen machen. Es dürften die Isotopen Nb 93 und Nb 95 existieren, nicht dagegen Nb 94, denn dieses würde ja der instabilen Kolonne 5, δ angehören. Ferner ist zu erwarten außer Mo 96 auch ein Mo 98, ein Isotop 99 des noch unbekannten Elements 43, möglicherweise auch ein Isotop 97 dieses Elements, weiter Ru 100 und Ru 102, Rh 103, möglicherweise Rh 101 und Rh 105. Für Pd besteht Wahrscheinlichkeit für eine größere Plejade, außer Pd 106 und Pd 108 kommen noch in Frage Pd 104, Pd 105, Pd 107, Pd 109, Pd 110, Pd 111,

* Neuere Untersuchungen von Hevesy (Nature **120**, Nr. 3032, 1927) sprechen dafür, daß das radioaktive Kaliumisotop K 41 sei. Aus der Tabelle ist keine ausgezeichnete Stellung dieses Isotops erkenntlich. Es ist lediglich der Umstand hervorzuheben, daß sowohl die Isotopen des K als auch des Rb ungerade Atomgewichte besitzen (vgl. diesbezüglich § 5).

Pd 112. Die Wahrscheinlichkeit dieser Isotopen, sowie die Möglichkeit weiterer Isotopen obiger Elemente entnimmt man leicht der Tabelle.

Auffallend ist für die letzten Elemente der Tabelle das Fehlen des Isotops Cd 108 und einer Reihe von Te-Isotopen. Für In ergibt sich die Vorhersage In 113 und In 115, nicht In 114. Schließlich besteht noch Wahrscheinlichkeit für Ba 134 und Ce 138.

Die Elemente der Ordnungszahlen 60 bis 80 wurden noch nicht ausreichend untersucht. An Hand unseres Schemas ist es leicht, für einzelne Isotopen dieser Elemente ähnliche Vorhersagen zu machen, es soll aber hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Es sei noch erwähnt, daß die langlebigen Muttersubstanzen der radioaktiven U- bzw. Th-Familie den Kolonnen 26, δ bzw. 26, β angehören, ihre stabileren Zerfallsprodukte der Rubrik 24. Bemerkenswert ist es aber, daß beim Zerfall durch Elektronenemission auch Isotopen der Kolonnen 25, β, 25, δ, 23, β, 23, δ und 21, δ auftreten. Diese Isotopen widersprechen unserer 4. Stabilitätsregel. Dazu ist aber zu sagen, daß diese Isotopen nur sehr kurzlebig sind und sehr bald unter Emission eines weiteren Elektrons in ein stabileres Aggregat übergehen.

Die oben gemachten Voraussagen können an Hand der Tabelle leicht ergänzt werden. Insbesondere wird man aus der Tabelle einen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit einer jeden Voraussage bekommen. Diese ist natürlich von Fall zu Fall verschieden. Am besten gesichert erscheinen mir die Aussagen, die auf Grund der 4. Stabilitätsregel gemacht wurden, die sich also auf den Ausschluß gewisser Isotopen von geradzahligem Atomgewicht beziehen.

§ 5. Über die Kernstruktur. Die Periodizität 4, welche in der ganzen Tabelle nachzuweisen ist, ist wiederholt gedeutet worden. Sie bedeutet lediglich, daß bei sukzessiver Anlagerung von vier Protonen an ein gegebenes Aggregat unter Zuziehung von zwei Elektronen im Innern des Kerns ein He-Kern entsteht. Dies ist in Übereinstimmung mit der großen Packungsenergie des He-Kerns. Wir können uns somit einen Atomkern zusammengesetzt denken aus einer Anzahl He-Kernen, aus einer Anzahl Elektronen, die für die Isotopen der Kolonnen β mit der Anzahl der „Anlagerungselektronen“ übereinstimmt und diese bei den Kolonnen γ um 1, bei den Kolonnen δ und α um 2 übertrifft, und schließlich aus höchstens drei Protonen.

Aus der Tabelle folgt, daß die einfachen Gesetzmäßigkeiten erst bei F 19 beginnen. Für die leichteren Isotopen ergeben sich mehrere Ausnahmen: die Kolonne (— 1), δ, Be und N. Dieser Umstand läßt sich

nun leicht durch folgende Überlegung deuten: Um von einem gegebenen Aggregat zu einem höheren Kern zu gelangen, müssen wir ein Proton (oder einen He-Kern) anlagern. Solange nun die anzulagernde Partikel mit dem ursprünglichen Aggregat vergleichbar ist, werden verschiedene Verhältnisse eintreten, je nachdem, ob ein oder zwei Partikeln angelagert werden. Erst wenn das ursprüngliche Aggregat so groß ist, daß es durch eine angelagerte Partikel nicht merklich verändert wird, werden nach der zweiten Anlagerung ähnliche Verhältnisse eintreten wie nach der ersten. Es ist also durchaus begreiflich, daß die übersichtlichen, periodischen Gesetzmäßigkeiten erst bei F 19 beginnen. Wir werden uns also die höheren Kerne aus einem massiven Zentrum bestehend denken können, an das außen einige Protonen und Elektronen, eventuell auch in Form neutraler Aggregate, angelagert sind. Bekanntlich ist Herr Rutherford für die schwersten Kerne zu einer ähnlichen Vorstellung gelangt. Nach dem hier Gesagten dürfte diese Grundvorstellung bereits für die leichteren Kerne, von F 19 angefangen, zutreffen.

Die einfachste Annahme, die man diesbezüglich machen kann, ist, daß man sich die Kerne, analog wie die Elektronenhülle der Atome, schalenförmig aufgebaut denkt. Um dies etwas näher zu verfolgen, fassen wir die Isotopen der Kolonnen β ins Auge. Wir beginnen mit Ne 20. Durch sukzessive Anlagerung von He-Kernen erhält man alle Isotopen der Kolonne 0, β bis Ca 40. Die schwereren Isotopen dieser Kolonne existieren aber nicht mehr. Hingegen kann der Kern von Ca 40 zwei Elektronen anlagern; dadurch gelangt man zu einem isobaren Kern des Ca 40, zum A 40. Derartige isobare Kerne, die in der Tabelle am Ende der Isotopenreihen einer Kolonne mehrfach zu finden sind, sind sehr interessant. Es sind bis jetzt nur beim radioaktiven Zerfall durch (zweimalige) Elektronenemission Umwandlungen zwischen Isobaren bekannt. Bei der nahen Verwandtschaft derartiger Isotopen ist aber nicht daran zu zweifeln, daß es gelingen wird, auch künstlich Umwandlungen von Isobaren ineinander zu erzwingen. Mit A 40 beginnt nun die Kolonne 2, β. Diese reicht bis Zn 64. Ein Isobar Ni 64 oder Ge 68 ist nicht bekannt. An den nächsten Kern werden wiederum zwei Elektronen angelagert und man gelangt in die Kolonne 4, β zum Isotop Zn 68. Am Ende dieser Kolonne steht wieder ein Isobar des ersten Isotops der nächsten Kolonne, 6, β. Ebenso ist es beim Übergang zur Kolonne 8, β. Hier könnten allerdings je zwei Isobare stehen, Cd 108, Pd 108 und Sn 112, Cd 112, da sich die beiden Kolonnen überdecken. Ebenso kommen beim nächsten Übergang, zur Kolonne 10, β, mehrere Isobare vor. Die

Existenz der Isobaren könnte vielleicht auch eine Erklärung dafür geben, warum einzelne Lücken in manchen Isotopenreihen vorkommen. Es wäre denkbar, daß z. B. Cd 108 nicht existiert, weil es sofort zwei Kernelektronen anlagern und dadurch in das vermutliche Pd 108 übergehen würde. Ebenso könnte die Existenz von Sn 120 mit dem Fehlen von Te 120 zusammenhängen usw. Dieser Umstand ist natürlich auch bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit unserer Isotopenvorhersagen zu berücksichtigen.

Ein Isobar bedeutet also in der Regel den Beginn einer neuen Kolonne, durch Anlagerung von zwei Kernelektronen. Vielleicht kann man sich das so vorstellen, als ob mit einer derartigen Elektronenanlagerung eine neue Schale im Aufbau der Kerne beginnt. Allerdings ergibt sich dabei für die jeweils in einer „Schale" befindlichen He-Kerne keine einfache Gesetzmäßigkeit, wie etwa in der Atomhülle für die Elektronen einer Schale.

Ähnliche Betrachtungen kann man auch für die Kolonnen $2m, \delta$ anstellen. Etwas anders hingegen ist es bei den Kolonnen α und γ. In der Hauptsache kann man zwar an den Kolonnen $2m, \alpha$ und $2m + 1, \gamma$ ähnliche Verhältnisse erkennen wie oben. Zwei aufeinanderfolgende Kolonnen unterscheiden sich wieder durch zwei angelagerte Elektronen. Der Übergang von einer dieser Kolonnen zur entsprechenden nächsten erfolgt aber nicht immer direkt. Zuweilen, z. B. bei Kr 83, kommt es vor, daß an ein Aggregat zunächst mit einem He-Kern nur ein Elektron angelagert wird, erst beim nächsten (eventuell übernächsten) Schritt wird ein zweites Elektron angelagert. Auf diese Weise entstehen die wenigen Isotopen der Kolonnen $2m + 1, \alpha$ und $2m, \gamma$. Es sei bemerkt, daß derartige Übergänge auch bei der Elektronenemission beim Zerfall der Ac-Reihe vorkommen. Dies kommt aber nur bei solchen Aggregaten vor, die ungerades Atomgewicht haben, in denen also ein einzelnes Proton vorkommt.

Es sollen nun noch einige Überlegungen mitgeteilt werden, die sich auf die Art der Anlagerung von Elektronen an die Aggregate unseres Grundschemas beziehen. Aus den Gesetzmäßigkeiten der Tabelle (2. bis 4. Stabilitätsregel) ergibt sich die Tendenz zu geraden Anzahlen von Kernelektronen. Sowohl die starke Besetzung der Kolonnen β und δ der geradzahligen und der Kolonne γ der ungeradzahligen Rubriken der Tabelle, als auch das Fehlen der Kolonnen β und δ der ungeradzahligen Rubriken ist eine Folge dieser Tendenz, ebenso die Besetzung der Kolonnen $2m, \alpha$. Auch die oben besprochenen Erscheinungen an den

isobaren Kernen zeigen, daß beim Übergang zu einer neuen Kolonne (Schale?) jeweils zwei Elektronen angelagert werden. Dieser Umstand macht sich auch in der bekannten Tatsache bemerkbar, daß beim radioaktiven Zerfall durch Elektronenemission in der Regel jeweils zwei Elektronen nacheinander ausgesandt werden. Wir können diese Verhältnisse zusammenfassend folgendermaßen aussprechen:

Wenn in einer bestimmten Konfiguration ein Elektron Platz hat, so kann in derselben Weise noch ein zweites Elektron aufgenommen werden.

Diese auffallende „Zweiwertigkeit" des Elektrons ist bereits in der Atomhülle zutage getreten und äußert sich bekanntlich in den Spektren. Diese „Zweiwertigkeit" wurde schließlich durch den Spin gedeutet. Auch hier scheint der Spin die Ursache zu sein, welche das paarweise Auftreten der Elektronen bedingt. Als Stütze für diese Auffassung kann folgendes gelten:

Diejenigen Kolonnen der Tabelle, welche eine gerade Zahl von Protonen enthalten, $2m, \beta$ und $2m, \delta$, sind besonders stark besetzt. Bei diesen beiden Kolonnen wirken offenbar die geraden Anzahlen der Elektronen und der Protonen zusammen. Diejenigen Kolonnen, die zwar geraden Anzahlen von Elektronen, hingegen ungeraden Anzahlen von Protonen entsprechen, $2m, \alpha$ und $2(m+1), \gamma$, sind schon weniger stark ausgeprägt. Schließlich kommen ungerade Anzahlen von Kernelektronen nur dort vor, wo auch eine ungerade Anzahl von Protonen vorhanden ist, d. h. in den Kolonnen $2m, \gamma$ und $2(m+1), \alpha$.

Auch für die Protonen scheint somit die Tendenz zur Geradzahligkeit zu bestehen und wir wissen, daß auch das Proton einen Spin besitzt. Der letzterwähnte Umstand, betreffend das Vorkommen von ungeraden Anzahlen von Protonen und Elektronen, scheint dafür zu sprechen, daß bei diesen Kernen ein Proton enger an ein Elektron gebunden ist und in Form eines neutralen Aggregates im Kern vorkommt. Für den Restkern besteht dann wieder die reguläre Geradzahligkeit.

Für die Anzahlen der in den einzelnen Kolonnen (Schalen?) angelagerten He-Kerne besteht hingegen diese Tendenz zur Geradzahligkeit nicht, und gerade der He-Kern besitzt keinen Spin*.

Wir wollen nun versuchen, die Verhältnisse in den Kernen etwas näher mit denen in der Elektronenhülle der Atome zu vergleichen. Die letzteren werden durch die Coulombschen Kräfte, durch den Spin und

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 264, 1927.

durch das Pauliprinzip beherrscht. Daß für die Kerne die Coulombschen Kräfte nicht in Frage kommen, ist hinlänglich bekannt, auf die Rolle des Spins wurde bereits oben aufmerksam gemacht. Das Pauliprinzip scheint ebenfalls für die Kerne gültig zu bleiben. Dies ist schon deshalb anzunehmen, weil Isotopen von sehr großem Atomgewicht und kleiner Ordnungszahl nicht vorkommen, trotzdem offenbar erlaubte Quantenzustände für Elektronen in den Kernen vorkommen. Irgend ein „Überfüllungsverbot" für die Quantenzustände muß also jedenfalls existieren und es ist sehr naheliegend, anzunehmen, daß dies gerade das Pauliprinzip ist. Auf Grund des Pauliprinzips und des Spins ist nun die Geradzahligkeitstendenz verständlich. In den abgeschlossenen Schalen der Elektronenhülle der Atome ist sie ohne weiteres wiederzufinden. Dies liegt aber offenbar in der Entartung des Bohrschen Atommodells begründet; denken wir uns ein hinreichend starkes Magnetfeld eingeschaltet, so daß die Aufspaltung mit der Energiedifferenz der Schalen vergleichbar wird, so wird die Geradzahligkeit in der Atomhülle offenbar zunichte. Daraus ergibt sich offenbar eine gewisse Einschränkung für die möglichen Kräfte im Kern. Ferner müssen wir aus den dargelegten Verhältnissen schließen, daß die gegenseitige Beeinflussung zweier in gleicher Weise gebundener Kernelektronen schwach ist im Vergleich zu den Kräften, die jedes dieser Elektronen vom Restkern erfährt. Dies wird ja schon dadurch nahegelegt, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elektronen, die sich aus dem gewöhnlichen Spin ergibt, zu einer viel zu großen Packungsenergie führen würde. Bezüglich der Kräfte, die im Kern maßgebend sind, läßt sich somit vorläufig nicht viel sagen, jedenfalls weichen diese Kräfte stark von denen ab, die wir aus der Elektronenhülle der Atome kennen.

Ich möchte nicht unterlassen, zum Schluß darauf hinzuweisen, daß die detaillierteren Vorstellungen dieses Paragraphen noch sehr hypothetisch sind. Dies liegt aber zum Teil daran, daß bisher nur das qualitative Material der Isotopenbestimmung für die Systematik verwendet werden konnte. Erst wenn genügend quantitative Messungen über die Kerne vorliegen werden, wird es möglich sein, diese Vorstellungen zu korrigieren. Von einer modellmäßigen Behandlung der Kerne sind wir vorläufig noch weit entfernt. Die Gesetzmäßigkeiten der Tabelle lassen aber hoffen, daß das Pauliprinzip und der Spin sich auch auf dem Gebiet der Kerne als Wegweiser bewähren werden.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Über den Brechungsquotienten der De Brogliewellen des Elektrons.

Von **Otto Klemperer** in Kiel.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928.)

Es wird für Kathodenstrahlen die Existenz eines Grenzwinkels der totalen Reflexion aus der Wellenmechanik gefolgert, und bisher unverstandene Messungen von Wehnelt und Schmidt werden in diesem Sinne gedeutet. Man kann danach auch die Größe eines inneren elektrischen Potentials in Isolatoren angeben.

Nach der Wellenmechanik entsprechen bekanntlich die freien Elektronen mit der Körpergeschwindigkeit v_k den ebenen De Brogliewellen mit der Phasengeschwindigkeit v_p, wo

$$v_p \cdot v_k = c^2$$

und c die kritische Geschwindigkeit bedeutet.

Beim Eindringen aus dem Vakuum in Materie erleidet nun jedes Elektron eine ganz bestimmte Abbremsung, infolgedessen muß die Phasengeschwindigkeit seiner De Brogliewelle beim Übergang ins Medium einen plötzlichen Zuwachs ihrer Geschwindigkeit erhalten, was einem Brechungsindex $n < 1$ entspricht. Deshalb muß nun für Elektronen ein Grenzwinkel α der totalen Reflexion existieren, der gegeben ist durch $n = \sin \alpha$. Experimentell würde sich das folgendermaßen äußern: Lassen wir ein schmales Bündel von Kathodenstrahlen K auf einen drehbaren Reflektor R auffallen (Fig. 1), so werden durch jedes primäre Elektron eine ganz bestimmte Menge sekundärer Elektronen herausgeschlagen. Diese Sekundärelektronen sind nun sehr langsam und deshalb können nur wenige von ihnen aus der Tiefe, wo sie ausgelöst werden, zur Oberfläche gelangen, und zwar um so weniger, je tiefer im Material sie erzeugt werden. Wird jetzt der Einfallswinkel der primären Kathodenstrahlen flacher gewählt, so verlaufen diese weniger tief unter der Oberfläche, infolgedessen beobachtet man ein kräftiges Ansteigen der sekundären Intensität mit wachsendem Einfallswinkel der Primärstrahlen, bis der Grenzwinkel der totalen Reflexion erreicht ist; hier kann der Primärstrahl nicht mehr in das Material eindringen, infolgedessen sinkt hier ganz plötzlich die sekundäre Strahlung herab. Eine derartige Erscheinung

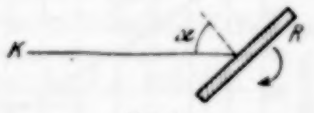


Fig. 1.

ist tatsächlich von W. Schmidt* vor mehreren Jahren beobachtet worden, ohne daß man bisher eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache gefunden hat.

Wir wollen jetzt betrachten, wieweit die Schmidtschen Messungen quantitativ mit der Broglie-Schrödingerschen Theorie übereinstimmen. Einen Geschwindigkeitsverlust des Elektrons im Material können wir zunächst als gleichbedeutend mit der Existenz eines inneren Potentials P in der Materie auffassen, vorausgesetzt, daß die bremsenden Kräfte wenigstens im Anfang konservativ sind. Der Grenzwinkel α ist dann gegeben durch

$$\sin\alpha = n = \sqrt{\frac{V-P}{V}}, \tag{1}$$

wenn V die Energie des primären Elektrons im Vakuum bedeutet, denn der Brechungsquotient ergibt sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, und dies ist gleich dem Verhältnis der Wurzeln aus den kinetischen Energien. Wir schreiben jetzt unsere Gleichung (1) in der Form

$$\sin\alpha = \sqrt{1-\frac{P}{V}}$$

$$\frac{P}{V} = \cos^2\alpha, \tag{2}$$

ferner wissen wir, daß jedenfalls P konstant und von V unabhängig ist, und erhalten deshalb unsern Grenzwinkel α als eindeutige Funktion der Primärgeschwindigkeit V, wie in Fig. 2 aufgezeichnet ist.

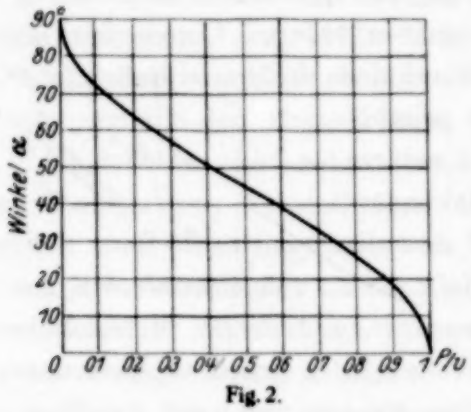


Fig. 2.

Wir wollen nun aus den Messungen Schmidts V und α entnehmen, und daraus jedesmal nach Gleichung (2) P berechnen. Die folgende Tabelle gibt die von Schmidt an Glas gefundenen Werte, wo die Winkel aus seinen Kurven entnommen, die V-Werte als Differenz der von ihm angegebenen Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode und des zur Vernichtung der Raumladungen negativ gewählten Reflektorpotentials registriert sind.

---

* Werner Schmidt, Diss. Berlin 1924; A. Wehnelt, Ergebnisse der exakten Naturwissensch. IV, 92, 1925.

V . . .	6390	4890	2990	2890	2890	2890	2875	2840	2840
α . . .	62	53	44	44	45	40	48	45	44
P . . .	1450	1900	1420	1420	1440	1600	1290	1420	1390

V . . .	2417	2390	2090	1890	1880	1790	1440	1257	639
α . . .	37	38	32	30	35	29	21	keiner	
P . . .	1530	1450	1460	1420	1220	1340	1250	—	—

Wir sehen eine Konstanz von P, wie sie nicht besser erwartet werden kann*, wenn uns auch sein außerordentlich großer numerischer Wert von etwa 1500 Volt zunächst überraschst.

In Fig. 3 haben wir als ausgezogene Kurve die (unter der Annahme, daß $P = 1500$ Volt) nach Formel (2) berechneten Werte des Grenzwinkels α als Funktion der primären Kathodenstrahlgeschwindigkeit V gemessen in Volt, die Kreuze stellen die von Schmidt erhaltenen und in der Tabelle registrierten Werte dar, welche innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit der theoretischen Kurve übereinstimmen. Befriedigend ist namentlich, daß Schmidt für die beiden niedrigsten V-Werte überhaupt keine Knickpunkte (siehe Tabelle) in seinen Kurven findet, nach der Theorie sollen wir hier auch keinen reellen Brechungsquotienten mehr erwarten, da P hier größer als V, mithin die Wurzel in Gleichung (2) imaginär wird**.

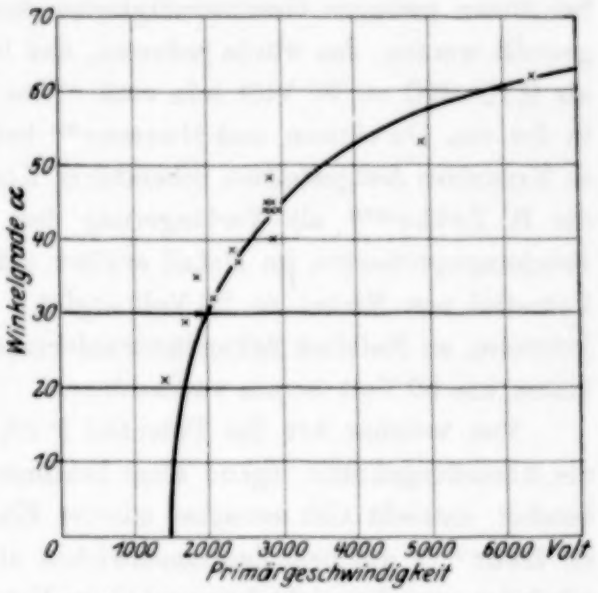


Fig. 3. Grenzwinkel der Totalreflexion als Funktion der Primärgeschwindigkeit.
—— berechnet für $P = 1500$ Volt,
×××× experimentell.

Schmidt hat nun noch andere Substanzen untersucht, und zwar Glimmer, Quarz, Zinkspat und Zellon, und obwohl seine Messungen hier bei weitem nicht so ausführlich sind, wie die am Glase, finden wir doch

* Namentlich wenn man bedenkt, daß die Richtung des einfallenden Primärstrahls durch das Reflektorpotential ein wenig geändert wird.

** Daß hier überhaupt Sekundärstrahlung auftritt, ist ebenso wie das Ansteigen der Sekundäremission jenseits des Grenzwinkels der Totalreflexion ein zweiter Effekt, der von dem hier untersuchten verschieden ist.

ähnliche Verhältnisse bestätigt wie dort, nämlich Gültigkeit unserer Dispersionsformel und das innere Potential von derselben Größenordnung wie beim Glas. Schmidt hat auch Metalle untersucht und findet in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Starke* Kurven ohne jede Unstetigkeit. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß bei Metallen das innere Potential P wahrscheinlich wesentlich kleiner ist als bei Isolatoren. Nach der Methode von Starke und auch von Schmidt würde man Grenzwinkel der Totalreflexion aufwärts (wegen der Begrenzung des Reflektors) nur bis zu 65° und abwärts (wegen der zunehmenden scheinbaren Rauhigkeit) nur bis etwa 25° mit Sicherheit wahrnehmen können, das würde entsprechen $0{,}18 < P/V < 0{,}80$.

Messungen an Metallen liegen vor bis herab zu 200 Volt, und auch bei diesen geringen Geschwindigkeiten konnte keine Totalreflexion festgestellt werden; das würde bedeuten, daß bei Metallen P jedenfalls kleiner als $0{,}18 \cdot 200 = 36$ Volt sein muß. Eine Stütze findet diese Vermutung in der von Davisson und Germer** bei der Beugung von Elektronen in Kristallen festgestellten scheinbaren Kontraktion der Gitterkonstanten, die H. Bethe*** als Verlängerung der De Brogliewelle infolge eines Brechungsquotienten im Metall erklärt hat, aus welchem sich das innere Potential von Nickel zu 20 Volt ergibt. Es wäre deshalb von großem Interesse, an Metallen Sekundärstrahlversuche mit primären Geschwindigkeiten um 50 Volt herum vorzunehmen.

Von welcher Art das Potential P ist, ob es sich hier vielleicht um die Abstoßungskräfte irgend einer bestimmten Elektronenschale im Atom handelt, entzieht sich zunächst unserer Einsicht, eine Art Bremsung, wie sie Bohr**** aus dem Zusammenwirken aller Atomelektronen berechnete, scheint wegen der nicht konservativen Natur dieser Kräfte unwahrscheinlich, ebenso scheint Richardsonarbeit hier keine Rolle zu spielen, denn derartige Kräfte hätten gerade das entgegengesetzte Vorzeichen, da durch sie die Elektronen zum Materialinnern hin beschleunigt werden müßten. Man darf wohl auch nicht annehmen, daß dem Elektron, das aus dem Gefüge des Materials herausgerissen wird, dasselbe Potential zukommen soll wie demjenigen Elektron, welches als überzählige Ladung ins Material

---

* L. Austin und H. Starke, Ann. d. Phys. **9**, 271, 1902; M. Baltruschat und H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922.

** C. Davisson und L. H. Germer, Nature **119**, 558, 1927 und Phys. Rev. **30**, 706, 1927.

*** H. Bethe, Naturwissenschaften **15**, 786, 1927. Siehe auch C. Eckart, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 460, 1927.

**** N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913 und **30**, 581, 1915.

hineingetrieben wird*, und es kann uns deshalb auch nicht als Widerspruch zu unseren Ergebnissen erscheinen, daß man Geschwindigkeiten von wenigen Volt an den Photoelektronen der Isolatoren beobachtet hat. Es ist zu hoffen, daß systematische Messungen der Kathodenstrahl-Totalreflexion, die im hiesigen Institut vorgenommen werden sollen, uns hierüber Aufklärung bringen.

Kiel, Physikal. Institut der Univers., Januar 1928.

---

* Man betrachte im Zusammenhang damit die Möglichkeit der Entstehung von Raumladungen in Isolatoren, von denen A. Joffé (Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923) angibt, daß sie Polarisations-Gegenspannungen von mehreren Tausend Volt erzeugen.

Präzisionsmessungen in der L-Reihe des neuen Elements 75 Rhenium.

Von **Ina Wennerlöf** in Upsala.

(Eingegangen am 15. Januar 1928.)

Die drei stärksten Linien (α_1, β_1 und β_2) in der L-Reihe des Elements 75 Rhenium sind ausgemessen worden. Das Resultat dieser Messungen zeigt eine sehr hübsche Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten.

Im Sommer 1925 veröffentlichten W. Noddack, I. Tacke und O. Berg* einige Untersuchungen, die zum Nachweis der Elemente 43 und 75 geführt hatten. Die beiden Elemente, denen sie die Namen Masurium und Rhenium gaben, wurden durch chemische Anreicherung aus Platinerzen und aus Erdenmineralien gewonnen und durch ihr Röntgenspektrum identifiziert. Später war es I. und W. Noddack** gelungen, das Rhenium in Form eines Oxydes rein darzustellen und das Element als Metall durch Reduktion im Wasserstoffstrom aus diesem Oxyd zu gewinnen. Ein derartiges Präparat, welches ihrer Angabe nach etwa 5 % Re, 92 % Mo und daneben kleine Mengen der Elemente Pt und As enthält, wurde von den Entdeckern dem hiesigen Institut für röntgenspektroskopische Zwecke freundlichst überlassen. Auf Veranlassung von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Siegbahn, habe ich, im Anschluß an meine Messungen der L-Reihe der schwereren Elemente, die genannte Reihe der neuen Elemente einer Präzisionsmessung unterzogen. Bisher habe ich jedoch nur die drei stärksten Linien ausgemessen, weil der Rheniumgehalt des Präparates sich als zu klein erwies, um bei den schwächeren Linien allzulangen Expositionszeiten zu entgehen. Hoffentlich werde ich vielleicht schon diesen Frühling mit Hilfe eines hochprozentigeren Re-Präparates auch die übrigen L-Linien ausmessen können.

Die Messungen sind teils mit dem Präzisionstubusspektrometer (P. 6)***, teils mit einem neuen Präzisionsvakuumspektrometer (P. 7)**** ausgeführt worden. Der Abstand Spalt—Platte betrug bei P. 6 622,11 mm und bei P. 7 362,17 mm. Die Breite des Spaltes war bei P. 6 0,10 mm und bei P. 7 0,06 mm. Die Spannung wurde bei 25 bis 50 kV und die Strom-

* W. Noddack, I. Tacke, O. Berg, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 400.

** I. und W. Noddack, ZS. f. phys. Chem. **125**, 264, 1927.

*** A. Larsson, Phil. Mag. **3**, 1136, 1927.

**** M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, S. 64.

stärke bei 7 bis 20 mA gehalten. Als Stromquelle diente ein Transformator mit Ventilröhren als Gleichrichter.

Bei den Platten 40 bis 52 sind zwei von Dr. Steeg & Reuter, Homburg, gelieferte Kalkspatkristalle mit natürlichen, unbehandelten Spaltebenen und bei der Platte 53 ein gespaltener Steinsalzkristall benutzt worden.

Die Messungen sind relativ zu den Linien Fe $K\alpha_1$, Zn $K\alpha_1$, W $L\alpha_1$, W $L\beta_2$, Mo $K\alpha_1$ und Mo $K\alpha_2$ ausgeführt worden, wo die Mo-Linien in zweiter Ordnung und die übrigen Linien in erster Ordnung benutzt worden sind. Die Werte der Wellenlängen dieser Referenzlinien sind den Präzisionsmessungen entnommen, die im hiesigen Institut (für Fe und Mo von A. Larsson* und für W von E. Friman**) ausgeführt worden sind. Die Zn $K\alpha_1$-Linie ist von Leide*** gemessen worden.

Die Platten wurden in einem Gaertnerschen Komparator auf 0,001 bis 0,0001 mm genau ausgemessen, und es wurde immer auf die Mitte der Linien eingestellt. Bei der Bestimmung der Linienabstände (a) wurden fünf Ablesungen an zwei bis vier verschiedenen Teilen der Mikrometerschraube gemacht, so daß jeder a-Wert in den Tabellen ein Mittel aus 10 bis 20 Einzelbeobachtungen ist.

Die Meßresultate sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt. Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der λ-Werte der ausgemessenen Linien nebst den entsprechenden Werten von ν/R und $\sqrt{\nu/R}$. λ ist mit dem Siegbahnschen Wert für die Gitterkonstante des Kalkspats bei 18° $\log 2d = 0{,}7823347 - 8$ berechnet, und für Steinsalz ist $\log 2d = 0{,}7503541 - 8$ gesetzt. Für die Rydbergsche Konstante ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

In Tabelle 4 sind neben den gemessenen λ-Werten auch die berechneten λ-Werte aufgeführt. Diese letzterwähnten λ-Werte sind aus den entsprechenden $\sqrt{\nu/R}$-Werten berechnet, die durch numerische Interpolation aus den $\sqrt{\nu/R}$-Werten der Nachbarelemente**** erhalten worden sind.

Wie oben erwähnt, wurde auch eine Aufnahme der Re $L\alpha_1$-Linie mit Steinsalzkristall gemacht. Die Ausmessung dieser Platte gab als

---

* A. Larsson, ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

** E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.

*** A. Leide, Experimentelle Untersuchungen über Röntgenspektra, K-Serie, Akad. Abhandl., Lund 1925.

**** E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926, und I. Wennerlöf, ebenda **41**, 524, 1927.

Resultat $\lambda = 1429{,}89$ X-E., welcher Wert ja eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den übrigen Messungen dieser Linie zeigt.

Ein Vergleich der erhaltenen Wellenlängen mit schon vorhandenen, anderen Elementen angehörigen zeigt, daß möglicherweise nur eine einzige Koinzidenz vorliegen könnte, und zwar mit der W $L\beta_8$-Linie in erster Ordnung. Diese Linie, die nicht von W $L\beta_{11}$ und W $L\beta_{12}$ getrennt worden ist, hat eine Wellenlänge $\lambda = 1235{,}4$ X-E. und liegt also sehr nahe der Re $L\beta_1$-Linie ($\lambda = 1236{,}0$ X-E.). Da aber die viel stärkere Linie W $L\beta_5$ auf den Platten kaum sichtbar und durchaus nicht meßbar ist, muß diese ganz starke Linie vom Rhenium stammen. Ein Fehler in der Bestimmung dieser Linie, der durch Überlagerung von der erwähnten W-Linie herrühren könnte, ist auch hierdurch völlig ausgeschlossen.

Tabelle 1. Re $L\alpha_1$.

Platte	Spektrometer	Referenzlinie	a	φ	λ in X.E.
W 40	P. 6	Fe $K\alpha_1$	1,2389	13° 39′ 3,4″	1429,74
43	P. 6	Zn $K\alpha_1$	0,235	13° 39′ 6,7″	1429,84
45	P. 6	Zn $K\alpha_1$	0,239	13° 39′ 5,4″	1429,80
45	P. 6	Mo $K\alpha_1$	1,524	13° 39′ 10,2″	1429,94
46	P. 7	W $L\alpha_1$	2,659	13° 39′ 10,0″	1429,93
48	P. 7	Mo $K\alpha_2$	0,3683	13° 39′ 15,1″	1430,08
48	P. 7	W $L\alpha_1$	2,6790	13° 39′ 6,2″	1429,82
			Mittel:	13° 39′ 8,1″	1429,88

Tabelle 2. Re $L\beta_1$.

Platte	Spektrometer	Referenzlinie	a	φ	λ in X.E.
W 41	P. 6	Fe $K\alpha_1$	4,625	11° 46′ 25,2″	1236,13
41	P. 6	W $L\beta_2$	0,634	11° 46′ 20,2″	1235,98
51	P. 7	W $L\beta_2$	0,3677	11° 46′ 21,0″	1236,01
52	P. 7	W $L\beta_2$	0,3657	11° 46′ 22,1″	1236,04
			Mittel:	11° 46′ 22,1″	1236,04

Tabelle 3. Re $L\beta_2$.

Platte	Spektrometer	Referenzlinie	a	φ	λ in X.E.
W 51	P. 7	W $L\beta_2$	2,319	11° 27′ 49,7″	1204,04
52	P. 7	W $L\beta_2$	2,313	11° 27′ 53,1″	1204,13
			Mittel:	11° 27′ 51,4″	1204,08

Zusammenstellung:

Tabelle 4. 75 Re.

Linie	λ in X.E.		ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	berechnet	gemessen		
$L\alpha_1$	1429,87	1429,88	637,305	25,2449
$L\beta_1$	1236,1	1236,04	737,249	27,1523
$L\beta_2$	1204,0	1204,1	756,81	27,511

Aus diesen Messungen ist somit ein neuer Beweis dafür gewonnen, daß das untersuchte Präparat ein neues Element enthält, und daß diesem Element der Platz 75 in dem periodischen System zukommt.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1928.

Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe.

Von **H. Kienle** und **A. Jukka** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1928.)

Es werden Messungen der Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe mit Photozelle und photographischer Registrierung besprochen, die bis auf 1 % an den Sonnenrand heranführen und mit geringem instrumentellen Aufwand hohe Beobachtungsgenauigkeit verbinden.

Alle Untersuchungen an der Sonne gewinnen eine erhöhte Bedeutung im Hinblick auf die Tatsache, daß für uns die Sonne der Prototyp eines Fixsterns bestimmter Spektralklasse ist, den ein günstiger Umstand so nahe gerückt hat, daß unsere Beobachtungen spezielle Teile und Einzelheiten erfassen können. Theorien über den Aufbau der äußeren Schichten eines Sternes sind fast ausschließlich hier einer näheren Prüfung zugänglich, wo wir nicht nur wie bei allen Sternen eine scheinbar punktförmige Lichtquelle vor uns haben, sondern die Schichten bis zu einem gewissen Grade getrennt untersuchen können.

Speziell die Bestimmung der scheinbaren Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe ist aus mehrfachen Gründen von Wichtigkeit. Einmal liefert sie uns ein Kriterium darüber, ob unsere Vorstellungen von den Vorgängen in der Chromosphäre (Absorption und Diffusion des Lichtes) richtig sind. Am empfindlichsten gegen jede Änderung der Theorie erweisen sich dabei naturgemäß die Randzonen der Scheibe, weil das von ihnen zu uns gelangende Licht die längsten Strecken in der Sonnenatmosphäre zurückzulegen hat. Zum anderen geben uns die Messungen Anhaltspunkte für die Theorie der Verfinsterungsveränderlichen, deren Lichtwechselkurve nicht unerheblich beeinflußt wird von dem Gesetz, nach dem die Intensität auf den scheinbaren Sternscheiben nach dem Rande zu abnimmt. Nicht zuletzt aber — und das ist der Umstand, der die folgenden Beobachtungen vor allem veranlaßt hat — ist von dieser Seite ein Beitrag zur Entscheidung der Frage zu erhoffen, in welchem Umfang die Sonnenstrahlung, beeinflußt von den Vorgängen in der Photosphäre und Chromosphäre, veränderlich ist. Den Messungen der Solarkonstanten, d. h. des Absolutwertes der gesamten Sonnenstrahlung, haften alle Unsicherheiten einer absoluten Bestimmung an. Die Messung des Intensitätsabfalls nach dem Rande ist dagegen rein differentiell und dadurch hoher Genauigkeit und Freiheit von systematischen Fehlern fähig.

Messungen der Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe existieren in beträchtlicher Anzahl: visuelle, photographische und solche im spektral zerlegten Licht. Alle bisherigen Messungen führen indessen nicht weit

genug und mit hinreichender Genauigkeit bis in die äußersten Randzonen, in denen die Abweichungen zwischen Beobachtung und Theorie vor allem zutage treten. Man darf sagen, daß — mit einer unten zu besprechenden Ausnahme — der Verlauf in den äußeren 5% des Radius ($0{,}95 < \frac{r}{R} < 1{,}00$) noch reichlich unsicher ist. Abgesehen davon waren unsere Versuche aber noch von der Absicht geleitet, zu zeigen, daß man mit ganz einfachen Hilfsmitteln eine Lösung der Fragen erreichen kann, daß also auch Institute mit bescheidener instrumenteller Ausrüstung sich an den Arbeiten zur Physik der Sonne beteiligen können, insbesondere an der ständigen Überwachung der Vorgänge in den Schichten, welche wesentlich den Charakter des Sonnenspektrums bestimmen.

Überlegungen über die Gründe, welche alle bisherigen Messungen noch in dem wesentlichen obengenannten Punkte unbefriedigend gemacht haben, führten zu den folgenden Forderungen, die an die Apparatur zu stellen waren:

1. Möglichst vollkommene optische Abbildung, insbesondere Freiheit von chromatischer Aberration, um einen in allen Wellenlängen gleich scharfen Sonnenrand zu erzielen.

2. Identischer Lichtweg durch das optische System für alle zur Messung gelangenden Punkte der Sonnenoberfläche.

3. Kontinuierliche trägheitsfreie Registrierung der Intensitätsverteilung längs eines Durchmessers mit einer Genauigkeit von mindestens 0,2% in den in Teilen des Sonnenradius gemessenen Abszissen.

Diesen Forderungen wurde durch die folgende Anordnung genügt. Durch einen Coelostaten (Hauptspiegel parallel zur Erdachse, Hilfsspiegel in Azimut und Höhe verstellbar, beide 10 cm Durchmesser) und einen Hohlspiegel von 6 m Brennweite wurde ein Sonnenbild von 55,2 mm Durchmesser auf einen Schirm entworfen, der ein Diaphragma von 0,2 mm Durchmesser enthielt. Die Scheibe trug außerdem ein Koordinatennetz mit dem Diaphragma als Ursprung, so daß die Lage des Sonnenbildes durch visuelle Ablesung jederzeit festgelegt werden konnte. Hinter dem Diaphragma befand sich das Fenster einer Kalium-Argonzelle. Zur Strommessung diente ein Einfadenelektrometer, dessen Faden über einen konstanten Flüssigkeitswiderstand geerdet wurde. Die Fadenausschläge wurden photographisch registriert mit fünffacher Vergrößerung der Abszissen und einer Amplitude von 40 bis 60 mm für die volle Intensität der Sonnenmitte. Bei den vorbereitenden Versuchen wurde im unzerlegten Licht gearbeitet, entsprechend einer effektiven Wellenlänge von etwa 485 mμ.

Alle Messungen erfolgten bei ruhendem Spiegelsystem, d. h. das Sonnenbild wurde mit der Geschwindigkeit der täglichen Bewegung (in etwa 2 Min.) an dem Diaphragma vorbeigeführt. Die Trägheit der Apparatur blieb unter 0,1 Sek. und das Elektrometer kam nur in dem Teil zur Verwendung, in dem die Proportionalität der Ausschläge und Intensitäten gewährleistet war. Während des Durchlaufens wurde der Antritt des Sonnenrandes an bestimmten Stellen des Koordinatensystems (sechs bis zehn) durch Erdung des Elektrometerfadens markiert, wodurch zugleich eine Eichung der Abszissen in Einheiten des Sonnendurchmessers und eine Kontrolle des Nullpunktes und der Trägheitsfreiheit der Apparatur gegeben war. Da der Durchmesser des Diaphragmas 0,007 R war und man auf diese Länge den Helligkeitsabfall als linear annehmen darf, konnten die Messungen bis zu einem Punkte, der nur 0,35 % vom Rande lag, geführt werden. Natürlich wurden sie dort durch die Luftunruhe unsicher. Es ist aber wichtig, zu bemerken, daß solche Unsicherheiten sich bei wiederholten Messungen ausgleichen, da sie nicht systematisch wirken (kein Führungsfehler!), sondern den Charakter zufälliger Schwankungen haben.

Die im Sommer 1925 begonnenen Messungen mußten leider aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Da sich die Wiederaufnahme der Beobachtungen wider Erwarten verzögert hat und in der Zwischenzeit von anderer Seite (Moll, Burger, van der Bilt, B. A. N. III, Nr. 91) Beobachtungen bekannt gemacht wurden, die unsere Ergebnisse vom Jahre 1925 vollauf bestätigen, so mögen hier kurz die Resultate mitgeteilt werden.

Im Mittel aus 20 Durchmesserregistrierungen an fünf Tagen (18., 21., 22., 27., 29. Juli 1925) wurden folgende Werte für den Helligkeitsabfall nach dem Rande zu gefunden:

r/R	$100\,J/J_0$ λ 485	m. F.	Moll λ 500	Abbot λ 501
0,99	24,4	± 3,6	27	—
0,975	43,5	2,4	43,5	—
0,95	53,7	1,5	53,1	51,7
0,90	64,5	1,5	64,8	61,3
0,85	70,9	1,5	71,5	68,2
0,80	76,4	1,4	76,6	74,5
0,75	80,2	1,2	80,4	77,7
0,70	83,2	1,1	84,0	81,2
0,60	88,1	1,0	—	87,0
0,50	92,3	0,9	—	92,0
0,25	97,7	0,8	—	97,5
0,00	100	—	100	100

Die innere Genauigkeit der Messungen erhellt aus den mitgeteilten mittleren Fehlern und aus der Fig. 1, in welcher die Kurven für die äußerste Randzone nach Tagen getrennt eingezeichnet sind. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1. Es ist gelungen, den Helligkeitsabfall mit Sicherheit bis auf 1 % an den Rand heran zu messen.

2. Die Werte J/J_0 liegen wie bei Moll über den für die gleichen Wellenlängen gültigen Zahlen Abbots, d. h. der Kontrast zwischen Rand und Mitte ist kleiner als bei Abbot.

3. Die Intensität der Streustrahlung unmittelbar angrenzend an den Sonnenrand beträgt durchschnittlich 3 % der Intensität der Sonnenmitte.

4. Die Messungen deuten auf einen steilen Abfall der Intensität am Sonnenrande hin mit einer Tangente

$$\frac{d(J/J_0)}{d(r/R)} \sim 20.$$

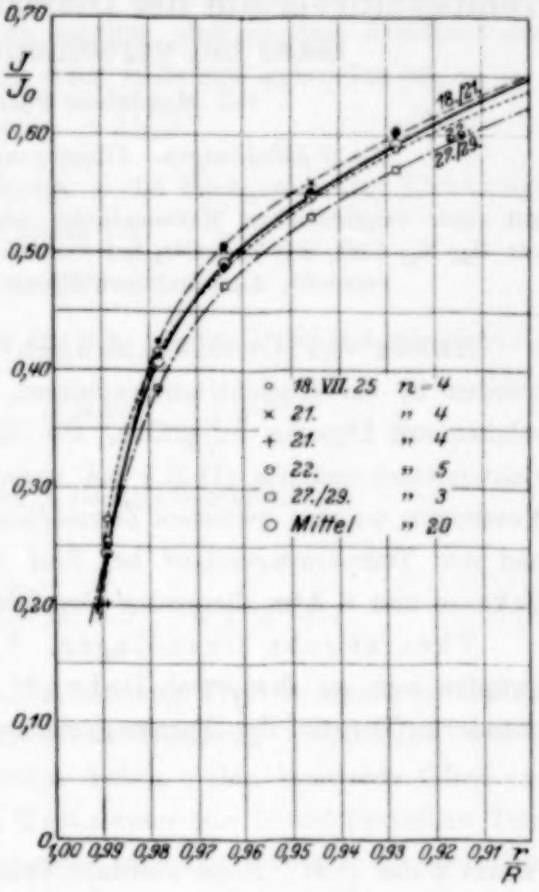


Fig. 1.
Intensitätsabfall in dem äußersten Zehntel des Sonnenradius. Die ausgezogene Kurve entspricht dem Mittel in der Tabelle.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß Messungen des Intensitätsverlaufs die wir bei der Sonnenfinsternis 1927 in Lappland anstellten, die obigen Resultate bestätigen. Es konnte hier der Helligkeitsabfall noch etwas weiter verfolgt werden, bis zu einem Betrag von noch etwa 10 % der zentralen Intensität. Eine ausführliche Mitteilung dieser Beobachtungen durch die Herren Bernheimer und E. Meyer wird im Zusammenhang mit den übrigen Finsternisbeobachtungen erfolgen.

Der Notgemeinschaft haben wir zu danken für die Hochspannungsbatterien, welche die Zellen- und Schneidenspannungen lieferten.

Göttingen, Universitäts-Sternwarte.

Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken*.

Von **Magdalene Forró** in Budapest.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1928.)

Mit einer empfindlichen Meßanordnung wurde der Temperaturverlauf der D. K. von H_2, N_2, Luft, CO und CO_2 bei verschiedenen Drucken untersucht. Es wurde versucht, die erhaltenen Resultate theoretisch zu deuten.

Zweck der Untersuchungen. Die folgenden Untersuchungen wurden in der Absicht unternommen, um bei mehreren Gasen, auch bei solchen mit Dipolen, zu prüfen, wie sich der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante (D. K.) bei verschiedenen Drucken verhalte. Die Messungen wurden zwischen Zimmertemperatur und 300° C durchgeführt, und der Temperaturverlauf bei fünf bis sechs verschiedenen, zwischen Vakuum und 6 Atm. liegenden Drucken beobachtet.

Theoretische Grundlagen. Die theoretischen Betrachtungen knüpfen sich an die durch Debye** für die elektrischen Vorgänge abgeänderte Theorie des Paramagnetismus an. Nach Debye ändert sich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{d}$$

(worin ε die D. K., T die absolute Temperatur, d Dichte bedeutet) linear mit der Temperatur

$$D = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{d} = aT + b, \qquad (1)$$

a ist das optische, b das Dipolglied; infolgedessen ist das Dipolmoment (μ) aus b berechenbar. Gleichung (1) ist nicht mit allen Versuchsergebnissen vereinbar. Diese Theorie kann den bei verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten, positiven Temperaturkoeffizienten nicht erklären, und außerdem können wir aus Gleichung (1) nichts über den Verlauf des Ausdruckes D folgern, wenn bei konstant gehaltener Temperatur der Druck gesteigert wird.

Ich habe nun versucht, durch eine kleine Abänderung, einen vollkommeneren Einklang zwischen Theorie und Versuchsergebnissen herzustellen. Ich mache die Annahme (wie es auch Boguslawsky*** getan

---

* Auszug aus der Budapester Dissertation.

** P. Debye, Theorie d. Elektr. u. Magn., in Marx' Handb. d. Radiol. 1925.

*** S. Boguslawsky, Phys. ZS. **15**, 283, 1914.

hat), daß die Elektronen des Dielektrikums asymmetrisch an ihre Ruhelage gebunden sind, und daß die Konstanten der inneren Bindung von den physikalischen Größen des Zustandes, speziell von dem Drucke, abhängen. Es genügt den Ansatz zu machen, daß in dem Ausdruck der Kraft, mit welcher das Elektron an seine Ruhelage gebunden ist,

$$eF = 2ax + 4cx^3$$

(F bedeutet die wirksame Feldstärke, x die Elongation des Elektrons), c dem Quadrate der Dichte proportional sei:

$$c = \lambda d^2.$$

Durch diese Annahme erhalten wir für den Ausdruck der Polarisation (P):

$$P = N\left[a' - b' d^2 T + \frac{c'}{T}\right] F$$

(N ist die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter).

Und hieraus für D:

$$D = \frac{1}{4\pi}\frac{M}{N_0}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{d} = a' T - b' T^2 d^2 + c'. \qquad (2)$$

Für Gase ist nach der Zustandsgleichung $T^2 d^2 = \text{const}$, so daß für sie Gleichung (2) sich in die Debyesche Gleichung vereinfacht, wie es auch sämtliche Meßresultate bestätigt haben. Das konstante Glied von Gleichung (1) ändert aber seinen Wert, wenn wir D bei derselben Temperatur, aber bei verschiedenen Drucken berechnen; denn b ist nach Gleichung (2) mit $c' - b' T^2 d^2$ identisch. Wenn die zu zwei verschiedenen Drucken gehörenden Dichten d_1 und d_2 sind, so muß der in beiden Fällen gefundene b-Wert einen Unterschied von der Größe

$$b_1 - b_2 = b' T^2 (d_2^2 - d_1^2)$$

aufweisen. So fand ich auch z. B. bei Kohlenoxyd, daß sich der Wert des Dipolmomentes (μ) zwischen

$$0{,}108 \cdot 10^{-18} \quad \text{und} \quad 0{,}147 \cdot 10^{-18}$$

stetig wachsend änderte, wenn der Druck von 1 Atm. auf 6 Atm. gesteigert wurde. Bei Gasen, welche keine Dipole aufweisen, ist b und auch c' Null, so daß höchstens eine Änderung des a-Wertes zu erwarten ist. Die Messungen konnten darüber nichts aussagen, da die Änderungen der a-Werte in die Fehlergrenzen fielen; es ist jedoch zu vermuten, daß bei diesen vom dielektrischen Standpunkt aus sowieso einfachen Gasen auch die innere Bindung symmetrisch ist.

Nach Gleichung (2) ist, wenn bei konstant gehaltener Temperatur der Druck gesteigert wird:

$$D = a'' - b'' d^2, \tag{3}$$

wodurch die mit der Dichteänderung verbundene Änderung der D. K. erklärt wird. Gleichung (3) steht mit den Meßresultaten in gutem Einklang; Phillips* fand, daß sich bei Kohlendioxyd der reziproke Wert des Lorentz-Lorenzschen Ausdruckes linear mit dem Quadrate der Dichte ändere:

$$\frac{n^2+2}{n^2-1}\frac{1}{d} = \alpha + \beta d^2$$

(n bedeutet Brechungsindex), was sich in folgender Weise ausdrücken läßt:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \frac{1}{\alpha+\beta d^2} = \alpha - \beta d^2$$

und mit Gleichung (3) identisch ist.

Bei Flüssigkeiten ist $d^2 T^2$ nicht konstant, und somit ist für den Temperaturverlauf bei den Rechnungen der volle Ausdruck (2) zu gebrauchen. Je nach den für die untersuchte Substanz charakteristischen

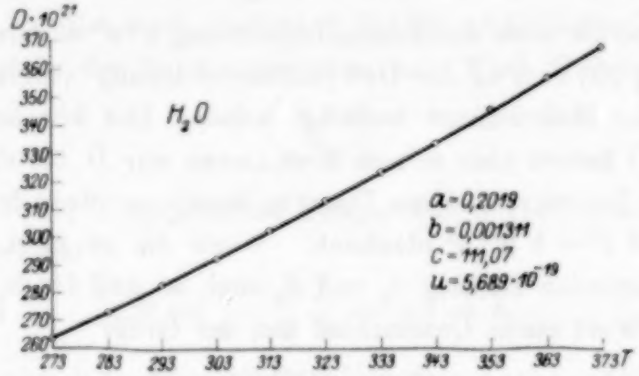


Fig. 1.

Größen a', b' und c' kann der Wert von D mit der Temperatur wachsen oder auch abnehmen. Ich habe versucht, durch Gleichung (2) die Meßresultate von Frl. Lilli Kockel** an Wasser bei Atmosphärendruck und zwischen 0° bis 100° C darzustellen; wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, liegen die gemessenen Punkte innerhalb der Fehlergrenze auf der theoretischen Kurve. Frl. Kockel konnte ihre Meßresultate weder durch die Debyesche Gerade noch durch die Ganssche*** $\Phi(\tau)$-Kurve darstellen.

* P. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.
** L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925.
*** R. Gans, ebenda **64**, 481, 1921.

Auch für das Dipolmoment erhielt ich aus Gleichung (2) den Wert von $5{,}689 \cdot 10^{-19}$, welcher in bester Übereinstimmung mit dem von Debye angegebenen $5{,}7 \cdot 10^{-19}$-Werte steht (siehe Blüh, Phys. ZS. **27**, 226, 1926). Frl. Kockel berechnete aus ihren Messungen das Dipolmoment zu $1{,}7 \cdot 10^{-19}$ bzw. $2{,}4 \cdot 10^{-19}$, welche beiden Werte bedeutend kleiner sind, als es zu erwarten war.

Der Meßapparat. Der Meßapparat wurde dem Schaltungsschema von Pungs und Preuner* und von Herweg** nachgebildet. Bei

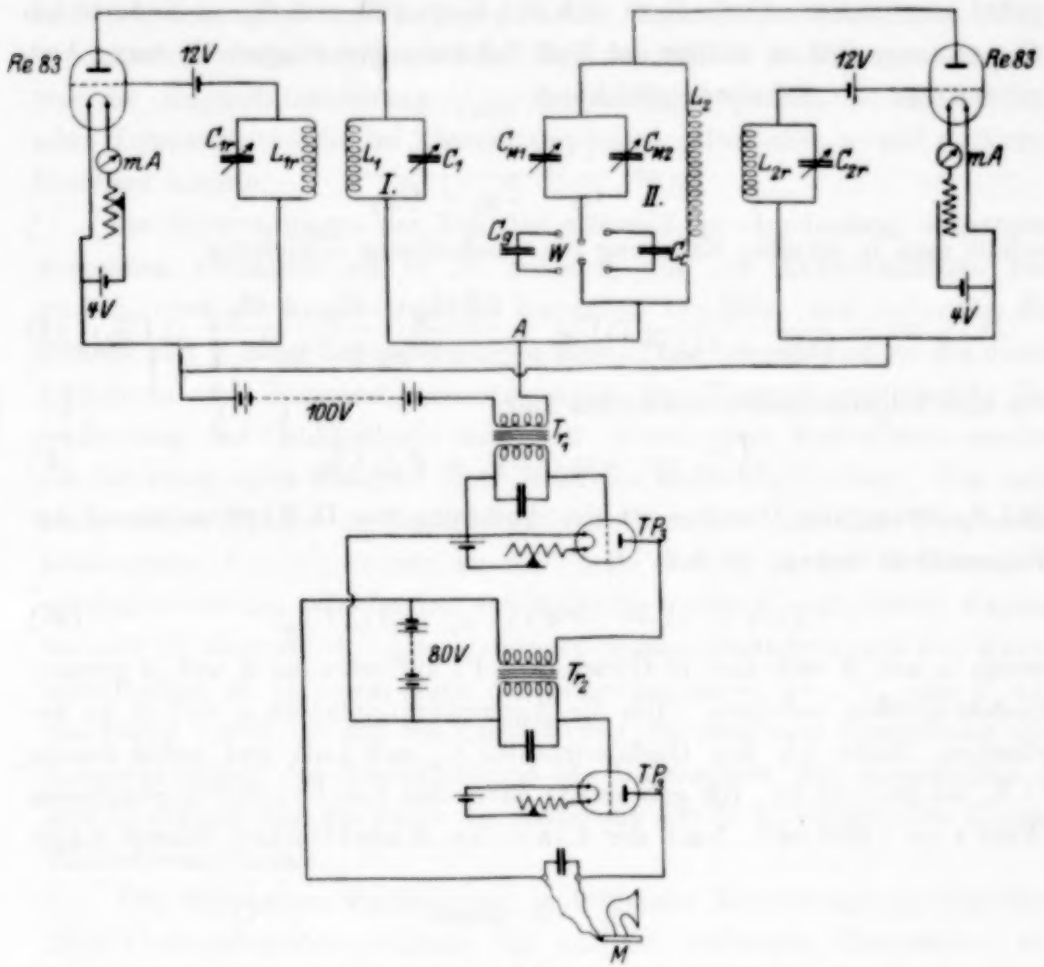


Fig. 2.

den Versuchen wurden Telefunken RE 83- und Vatea TP 3-Elektronenröhren verwendet. Der durch die Überlagerung der beiden Frequenzen erhaltene Schwebungston wurde mit dem konstanten Ton einer Stimmgabel von der Tonhöhe 1024 verglichen. Aus Fig. 2 ist die Schaltung

* L. Pungs und G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 143, 1919.
** J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.

ersichtlich. Der eigentliche Meßkreis war Kreis II. Das Kondensatorsystem bestand hier aus den parallel geschalteten Meßkondensatoren C_{M_1} und C_{M_2} und dem zu beiden in Reihe geschalteten Gaskondensator C_g. Durch die Betätigung einer Wippe (W) konnte C_g mit dem Vergleichskondensator C_c ausgewechselt werden. Die durch die Druck- oder Temperaturänderung des Dielektrikums verursachte Kapazitätsänderung war direkt an C_{M_2} meßbar. Die Meßmethode war eine Nullmethode, d. h. es wurde immer auf Schwebungsfreiheit zwischen Lautsprecher und Stimmgabel eingestellt. Veränderte sich die Kapazität von C_g, so änderte ich C_{M_2} so lange, bis es wieder auf Null Schwebungen eingestellt war. Ausgehend von der Schaltungsgleichung

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_{M_1} + C_{M_2}}$$

erhält man in zweiter Näherung die quadratische Gleichung

$$\triangle C_g = -\frac{C_g^2}{(C_{M_1} + C_{M_2})^2} \triangle C_{M_2} + \frac{C_g^2 (C_g + C_{M_1} + C_{M_2})}{(C_{M_1} + C_{M_2})^4} \triangle C_{M_2}^2, \quad (4)$$

die sich folgendermaßen darstellen läßt:

$$\triangle C_g = -\alpha \triangle C_{M_2} + \beta \triangle C_{M_2}^2. \quad (4')$$

Bei Änderung des Druckes ist die Änderung der D. K. proportional der Kapazitätsänderung, so daß:

$$\triangle (\varepsilon - 1) = -\alpha \triangle C_{M_2} + \beta \triangle C_{M_2}^2, \quad (4'')$$

worin α und β mit den in Gleichung (4') auftretenden α und β proportionale Größen bedeuten. Um die Apparaturkonstanten α und β zu bestimmen, füllte ich den Gaskondensator C_g mit Luft und nahm dessen D. K. als bekannt an. Ich gebrauchte dabei den von Fritts* angegebenen Wert $\varepsilon = 1{,}000\,540$. Nach der Clausius-Mosottischen Formel folgt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{d} = \text{const},$$

und nach der Zustandsgleichung der Gase:

$$\frac{\varepsilon - 1}{p} = \text{const},$$

so daß

$$\frac{\triangle (\varepsilon - 1)}{\triangle p} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{760}. \quad (5)$$

* E. C. Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923.

Aus Gleichung (5) können wir den zu $\triangle p$ gehörenden Wert $\triangle(\varepsilon - 1)$ berechnen; $\triangle C_{M_2}$ kann gemessen werden und so aus einer genügenden Anzahl von Gleichungen (4″) zwischen $(\triangle(\varepsilon - 1), \triangle C_{M_2})\alpha$ und β für eine bestimmte Temperatur nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden. Ist der Wert von α und β bekannt, so können aus den gemessenen $\triangle C_{M_2}$ die $\triangle(\varepsilon - 1)$-Werte berechnet werden. Die Konstanten α und β sollten eigentlich für jede Temperatur neu bestimmt werden; die Messungen ergaben aber, daß die durch Wärmeausdehnung und mögliche Deformation verursachte Kapazitätsänderung des Gaskondensators recht klein ausfiel. Bis zu 300° C im Vakuum erwärmt war die Kapazitätsänderung $^1/_{4000}$ der Anfangskapazität, so daß ich bei allen Temperaturen die bei Zimmertemperatur gefundenen α- und β-Werte benutzen konnte.

Die Schwankungen der Tonhöhe während der stundenlang dauernden Meßreihen versuchte ich so zu mildern, daß ich Akkumulatoren von großer (etwa 40 Amperestunden) Kapazität benutzte, und außerdem die Röhren mit je einer doppelwandigen Metallhülle umgab, und so die durch Luftstrom und Temperaturschwankungen des Zimmers verursachte Beeinflussung der Glühkathode ausschloß. Durch diese Maßnahmen wurden die Schwankungen während einer Meßreihe bedeutend kleiner. Um auch noch diesen Fehler zu berücksichtigen, benutzte ich den Vergleichskondensator C_c. C_c konnte an die Stelle von C_g in den Meßkreis eingeschaltet werden. Zu Beginn der Meßreihe wurde C_c auf gleiche Kapazität wie C_g eingestellt. Alle spontanen Kapazitätsänderungen der Kreise beeinflußten in gleichem Maße den Schwebungston, wenn C_c oder C_g eingeschaltet waren, so daß die Tondifferenz, die man nach Erwärmung oder Komprimierung des Dielektrikums als Unterschied der Kapazitäten C_c und C_g erhielt, nur die durch die Änderung der D. K. verursachte Kapazitätsänderung angab.

Die Messungen wurden nun in folgender Reihenfolge durchgeführt. Den Gaskondensator erhitzte ich auf die verlangte Temperatur und wartete ungefähr drei Stunden lang, bis die Kapazität des Kondensators sich nicht mehr merklich änderte; sodann komprimierte ich das Gas bis zum maximalen Druck der Versuchsreihe. Nach einer Viertelstunde nahm das komprimierte Gas die Temperatur des Ofens an (was aus den Versuchen ersichtlich war), und so konnte jetzt eine Messung vorgenommen werden. Sodann ließ ich das Gas stufenweise entweichen und machte bei jedem Druck die nötigen Ablesungen. Nun wurde der Kondensator neu gefüllt und eine neue Meßreihe ausgeführt; bei jeder Temperatur

unternahm ich drei bis vier solche Meßreihen, so daß ich zu jedem Druck drei bis vier unabhängige Meßresultate erhielt, deren Mittelwert bei den Rechnungen benutzt wurde.

Die Kapazität des C_{M_1}-Kondensators konnte durch Parallelschalten von Blockkondensatoren beliebig variiert werden, so daß ich bei allen Gasen die Messungen mit annähernd gleicher Empfindlichkeit vornehmen konnte. Denn nach Gleichung (4) ändert sich α umgekehrt proportional mit C_{M_1}; wenn $\triangle(\varepsilon - 1)$ zu klein ausfiel, wurde C_{M_1} so lange abgeändert, bis die entsprechende Verschiebung $\triangle C_{M_2}$ einen genügend hohen Wert hatte. Die Meßfehler sind daher für Wasserstoff mit der kleinen D. K. von derselben Größenordnung wie für Kohlendioxyd, dessen D. K. bedeutend größer ist. Bei den mit verschiedenen Gasen ausgeführten Messungen wechselte der Wert der Kapazität C_{M_1} zwischen 300 bis 1100 cm. Die maximale Empfindlichkeit war so groß, daß noch eine Kapazitätsänderung bemerkbar war, welche durch eine Drucksteigerung von 1,8 mm Hg verursacht wurde.

Der Meßkondensator (C_{M_2}) bestand aus zwei Messingplatten, zwischen denen ich einen 0,7 mm dicken, 5 mm breiten, 130 mm langen Ebonit-

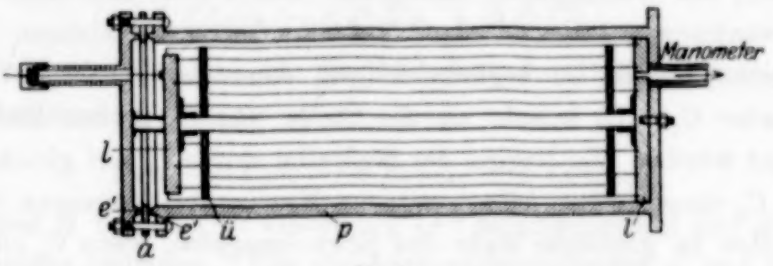


Fig. 3.

streifen verschieben konnte, dessen Einstellung auf $^1/_{10}$ mm bestimmt werden konnte. Der Ebonitstreifen war vor den Messungen kalibriert und die Korrektionen bei den Rechnungen in Betracht gezogen.

Der Gaskondensator bestand aus sechs Messingzylindern, von denen je drei eine Belegung bildeten. Die Gesamtkapazität war ungefähr 1000 cm. Der äußere Zylinder war 40 mm weit, 150 mm lang, die inneren 130 mm lang. Zwischen je zwei benachbarten Zylindern war ein freier Raum von 0,5 mm Dicke. Der Kondensator war in einem zylindrischen Gefäß (p) von 3 mm Wandstärke eingeschraubt. Die Dichtung zwischen Gefäß und Deckel geschah durch einen weichen Aluminiumring (a). Die eine Belegung stand mit dem Gefäß in leitender Verbindung, zu der anderen führte ein Zuleitungsdraht, isoliert durch ein Messingrohr, das am vom Ofen entfernten Ende mit Ebonit gedichtet

war. Es erwies sich als vorteilhaft, die Abdichtungsstelle außerdem noch mit einem Wasserkühler zu umgeben.

Zur Druckmessung diente zwischen 10^{-2} mm Hg und Atmosphärendruck ein offenes Quecksilberbarometer, bei größeren Drucken ein Präzisionsmanometer der Firma Schäffer & Budenberg, mit welchem man den Druck auf $^1/_{100}$ Atm. bestimmen konnte.

Der Gaskondensator lag zentral in einem elektrischen Ofen von der Firma Heraeus. Die Temperatur wurde mittels eines bis 400° C reichenden Quecksilberthermometers gemessen. Die Temperatur im Ofen war auf 1,2° konstant; die dadurch sich ergebenden Korrektionen wurden bei der Temperaturbestimmung berücksichtigt.

Beide Kreise waren in je einem geerdeten Metallkäfig eingeschlossen. Die Drahtleitungen außerhalb der Käfige lagen in geerdeten Bergmann-

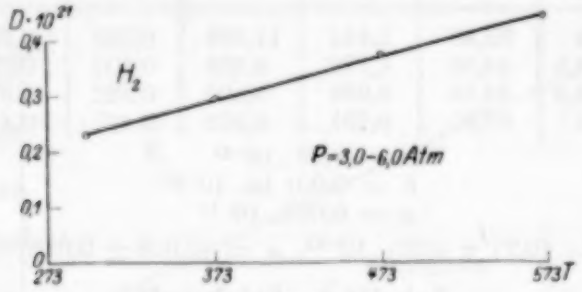


Fig. 4.

röhren, geerdet war außerdem die äußere Belegung des Gaskondensators. Die Kondensatoreneinstellung, die Betätigung der Wippe usw. waren von außen her durch Griffe möglich.

Die untersuchten Gase wurden aus reinen Merckschen Präparaten entwickelt und mit H_2SO_4 und PO_5 getrocknet.

Die Meßresultate. Wasserstoff, H_2. Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure im Kippschen Apparat entwickelt und durch $AgNO_3$- bzw. $CuSO_4$-Lösungen gereinigt. Die folgende Tabelle 1 gibt die Meßresultate. In der ersten Spalte ist die Temperatur, in der zweiten die der Druckänderung um $\triangle p$ entsprechende Kapazitätsänderung, in der dritten die aus der einfachen Zustandsgleichung berechnete Dichte, in der vierten die aus $\triangle C_{M_2}$ durch Gleichung (4") erhaltenen Werte der D. K., in der fünften der Debyesche Ausdruck (D) und in der sechsten der berechnete Wert desselben aufgeführt.

Fig. 4 ist mit dem Mittelwert a und b gezeichnet. H_2 ist ein dipolfreies Gas; innerhalb der Meßfehler ist der Temperaturkoeffizient der D. K. bei jedem Druck der gleiche.

Tabelle 1. Wasserstoff.

T	$p = 3$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.	$p = 4{,}72$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
295	21,17	0,715	4,742	0,231	0,233	38,60	1,107	8,660	0,228	0,227
374,6	16,81	0,567	3,775	0,295	0,293	29,70	0,857	6,666	0,285	0,287
473,3	13,32	0,449	2,991	0,373	0,369	23,50	0,678	5,276	0,360	0,361
571	10,74	0,366	2,412	0,441	0,444	19,62	0,565	4,406	0,437	0,435
	$a = 0{,}76 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}006\,97 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}054 \cdot 10^{-18}$					$a = 0{,}76 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}003\,48 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}038 \cdot 10^{-18}$				

T	$p = 6{,}12$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
295	53,48	1,441	11,992	0,229	0,234
374,5	44,06	1,178	9,883	0,302	0,297
473,3	34,85	0,932	7,820	0,382	0,375
571	27,90	0,751	6,262	0,447	0,442
	$a = 0{,}79 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}001\,16 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}022 \cdot 10^{-18}$				

Mittel: $a = (0{,}77 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$, $\mu = (0{,}038 \pm 0{,}016) \cdot 10^{-18} \sim 0$.

Tabelle 2. Stickstoff.

T	$p = 3{,}07$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.	$p = 4{,}81$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
295	29,61	3,436	14,806	0,467	0,467	53,74	5,388	23,301	0,469	0,469
375,6	23,14	2,699	11,558	0,591	0,593	42,34	4,232	18,201	0,594	0,595
475,8	18,60	2,131	9,007	0,739	0,748	35,53	3,334	14,020	0,737	0,753
582,8	15,26	1,739	7,417	0,914	0,914	28,30	2,727	11,739	0,922	0,920
	$a = 1{,}55 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0097 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}063 \cdot 10^{-18}$					$a = 1{,}57 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}006\,47 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}052 \cdot 10^{-18}$				

T	$p = 6{,}22$ Atm. ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
295	73,45	6,963	30,565	0,476	0,975
375,6	58,17	5,469	23,783	0,604	0,601
475,8	45,86	4,317	18,258	0,741	0,755
582,8	38,30	3,524	15,140	0,920	0,924
	$a = 1{,}56 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}014\,55 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}077 \cdot 10^{-18}$				

T	$p = 0{,}503$ Atm.					$p = 1$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
295	7,90	0,563	2,465	0,475	0,474	15,80	1,145	4.976	0,471	0,476
375,6	6,18	0,442	1,924	0,601	0,602	12,70	0,900	3,986	0,612	0,602
475,8	4,79	0,349	1,489	0,746	0,762	9,58	0,710	2,995	0,737	0,759
582,8	3,91	0,285	1,214	0,934	0,932	8,08	0,580	2,522	0,932	0,928
	$a = 1{,}59 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}005\,39 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}047 \cdot 10^{-18}$					$a = 1{,}57 \cdot 10^{-24}$ $b = 0.011\,80 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}070 \cdot 10^{-18}$				

Mittel: $a = (1{,}57 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$, $\mu = (0{,}06 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-18} \sim 0$.

Stickstoff, N_2. Stickstoff wurde durch Erhitzen von NH_4Cl, $NaNO_2$ und $K_2Cr_2O_7$ mit Wasser erhalten.

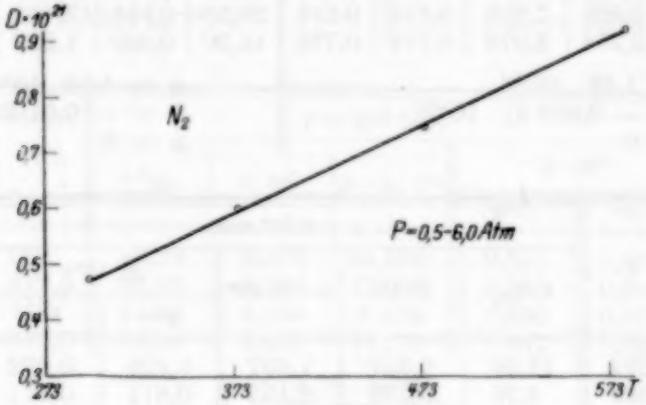


Fig. 5.

N_2 hat ebenfalls keine Dipole, für sämtliche Drucke stellt Fig. 5 den Temperaturverlauf mit genügender Genauigkeit dar.

Tabelle 3. Luft.

T	$p = 2{,}30$ Atm.					$p = 3{,}26$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$ gem.	$D \cdot 10^{21}$ ber.
294	15,80	2,673	11,141	0,472	0,473	28,00	3,789	15,870	0,474	0,481
383	12,00	2,052	8,464	0,609	0,615	22.10	2,908	12,393	0,628	0,625
482	9,80	1,627	6,915	0,789	0,772	17,30	2,311	9,829	0,789	0,784
595	7,70	1,321	5,439	0,944	0,952	14,80	1,872	7,886	0,965	0,967
	$a = 1{,}59 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}005\,95 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 4{,}94 \cdot 10^{-20}$					$a = 1{,}61 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}005\,94 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 4{,}94 \cdot 10^{-20}$				

T	$p = 4{,}43$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$D \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.
294	42,50	5,182	21,290	0,476	0,466
383	32,50	3,950	16,263	0,603	0,609
482	25,70	3,140	12,961	0,762	0,768
595	20,00	2,543	10,654	0,953	0,950

$a = 1{,}61 \cdot 10^{-24}$
$b = 0{,}005\,95 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 4{,}94 \cdot 10^{-23}$

T	$p = 1$ Atm.					$p = 0{,}647$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$D \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$		ΔC_{M_2}	$D \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.				gem.	ber.
294	42,07	1,200	4,999	0,471	0,476	26,40	0,752	3,137	0,472	0,473
380	32,90	0,925	3,909	0,618	0,616	20,50	0,581	2,436	0,613	0,614
480	25,90	0,734	3,078	0,774	0,773	16,30	0,460	1,937	0,777	0,778

$a = 1{,}63 \cdot 10^{-24}$
$b = -0{,}002\,31 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 0$

$a = 1{,}64 \cdot 10^{-24}$
$b = -0{,}0100 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 0$

T	$p = 0{,}307$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$D \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1) \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.
294	12,60	0,357	1,497	0,475	0,472
380	9,70	0,276	1,153	0,611	0,611
480	7,70	0,218	0,915	0,774	0,772

$a = 1{,}61 \cdot 10^{-24}$
$b = 0{,}000\,16 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 1{,}98 \cdot 10^{-20}$

Mittel: $a = (1{,}61 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-24}$, $\mu \sim 0$.

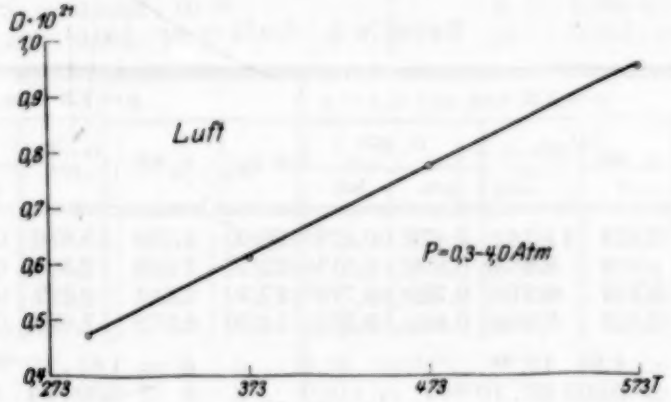


Fig. 6.

Aus den Resultaten läßt sich feststellen, daß auch Luft keine Dipole enthält.

Kohlenoxyd, CO. Kohlenoxyd wurde durch sanftes Erwärmen von NaCOOH und konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Tabelle 4. Kohlenoxyd.

T	$p = 3{,}07$ Atm					$p = 5{,}03$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$		ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.				gem.	ber.
292	35,62	3,458	17,865	0,553	0,550	63,95	5,439	28,070	0,554	0,564
372,5	28,35	2,718	13,167	0,663	0,685	49,12	4,263	21,010	0,675	0,586
477	21,40	2,123	10,456	0,864	0,868	38,87	3,329	16,396	0,864	0,868
572,2	17,99	1,770	8,710	1,035	1,034	32,90	2,775	13,706	1,039	1,033
	$a = 1{,}74 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0351 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}120 \cdot 10^{-18}$					$a = 1{,}73 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0407 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}130 \cdot 10^{-18}$				

T	$p = 6{,}03$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.
292	86,29	6,802	35,182	0,555	0,557
372,5	65,95	5,259	27,087	0,705	0,696
477	51,00	4,164	20,655	0,870	0,877
572,2	43,26	3,471	17,273	1,047	1,041

$a = 1{,}73 \cdot 10^{-24}$
$b = 0{,}0527 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 0{,}147 \cdot 10^{-18}$

T	$p = 0{,}505$ Atm.					$p = 1$ Atm				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$		ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.				gem.	ber.
292	9,11	0,571	2,847	0,534	0,529	18,62	1,153	5,885	0,548	0,548
372,5	7,01	0,448	2,185	0,668	0,670	14,03	0,905	4,410	0,667	0,690
477	5,50	0,450	1,711	0,858	0,852	11,15	0,707	3,492	0,866	0,876
572,2	4,31	0,292	1,402	1,011	1,018	9,39	0,590	2,904	1,036	1,046
	$a = 1{,}75 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0195 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}089 \cdot 10^{-18}$					$a = 1{,}77 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0284 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}108 \cdot 10^{-18}$				

Mittel: $a = (1{,}75 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$, $\mu = (0{,}119 \pm 0{,}029) \cdot 10^{-18}$.

Wie aus den Resultaten ersichtlich, ist hier a konstant, b von 0 verschieden (somit CO ein Dipolgas) und wächst mit steigendem Drucke.

Wie nach dem oben Gesagten zu erwarten, läßt sich b durch eine quadratische Funktion der Dichte darstellen; jedoch leistet eine lineare Formel ebenso gute Dienste. Die fünf zu den verschiedenen Drucken gehörenden Debyeschen Geraden verlaufen parallel und gegeneinander verschoben.

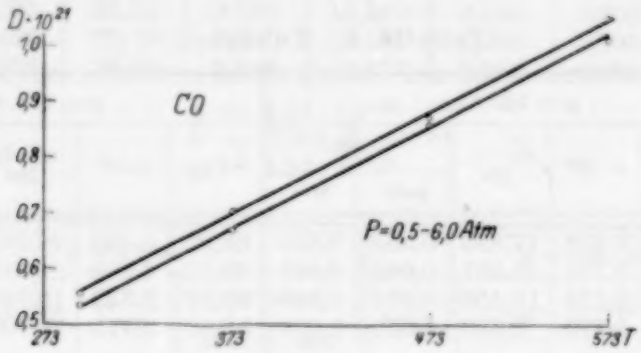


Fig. 7.

In Fig. 7 sind nur für 0,5 und 6 Atm. entsprechende Kurven wiedergegeben, die drei anderen verlaufen zwischen jenen beiden.

Kohlensäure, CO_2. Kohlendioxyd wurde im Kippschen Apparat aus $CaCo_3$ und verdünnter Salzsäure entwickelt. Die Dichte wurde aus der van der Waalsschen Gleichung berechnet.

Tabelle 5. Kohlensäure.

T	$p = 3{,}08$ Atm.					$p = 4{,}93$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d.10^3$	$(\varepsilon-1).10^4$	$D.10^{21}$ gem.	$D.10^{21}$ ber.	ΔC_{M_2}	$d.10^3$	$(\varepsilon-1).10^4$	$D.10^{21}$ gem.	$D.10^{21}$ ber.
294	32,45	5,483	26,210	0,805	0,810	59,80	8,838	41,310	0,794	0,807
374,8	25,25	4,316	20,330	1,020	1,006	47,80	6,973	32,670	1,014	0,999
427	21,10	3,778	16,960	1,107	1,133	40,49	6,082	27,510	1,115	1,121
476,8	19,37	3,372	15,550	1,271	1,254	35,75	5,431	24.450	1,240	1,240
	$a = 2{,}43 . 10^{-24}$ $b = 0{,}0968 . 10^{-21}$ $\mu = 0{,}199 . 10^{-18}$					$a = 2{,}36 . 10^{-23}$ $b = 0{,}112 . 10^{-21}$ $\mu = 0{,}225 . 10^{-18}$				

T	$p = 6.53$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d.10^3$	$(\varepsilon-1).10^4$	$D.10^{21}$ gem.	$D.10^{21}$ ber.
294	83,94	11,825	55,620	0,800	0,814
374,8	65,00	9,310	42,250	1,027	1,010
427	55,82	8,072	35,990	1,092	1,121
476,8	50,56	7,175	32,600	1,253	1,235

$a = 2{,}30 . 10^{-24}$
$b = 0{,}137 . 10^{-21}$
$\mu = 0{,}217 . 10^{-18}$

T	$p = 1$ Atm.					$p = 0{,}666$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$		ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.				gem	ber.
294	26,90	1,844	8,786	0,809	0,814	17,40	1,189	5,683	0,818	0,818
349	22,20	1,532	7,250	0,943	0,949	14,50	1,002	4,736	0,953	0,952
418	16,10	1,276	5,912	1,117	1,118	11,85	0,835	3,870	1,120	1,120
479	15,55	1,114	5,079	1,260	1,267					
	$a = 2{,}45 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}0895 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}192 \cdot 10^{-18}$					$a = 2{,}43 \cdot 10^{-24}$ $b = 0{,}1036 \cdot 10^{-21}$ $\mu = 0{,}206 \cdot 10^{-18}$				

T	$p = 0{,}326$ Atm.				
	ΔC_{M_2}	$d \cdot 10^3$	$(\varepsilon-1)\cdot 10^4$	$D \cdot 10^{21}$	
				gem.	ber.
294	8,00	0,583	2,809	0,818	0,818
349	7,00	0,483	2,225	0,951	0,952
418	6,80	0,408	1,894	1,122	0,120

$a = 2{,}45 \cdot 10^{-24}$
$b = 0{,}0950 \cdot 10^{-21}$
$\mu = 0{,}198 \cdot 10^{-18}$

Mittel: $a = (2{,}40 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-24}$, $\mu = (0{,}208 \pm 0{,}029) \cdot 10^{-18}$.

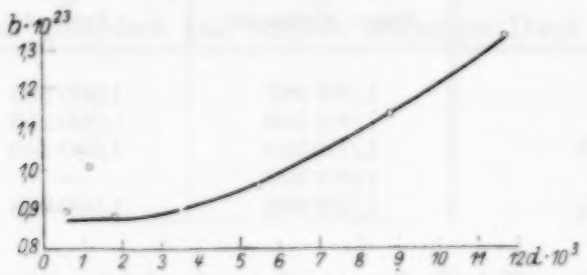


Fig. 8.

Die b-Werte zeigen eine wachsende Tendenz. Ich versuchte auch hier die erhaltenen Werte durch eine quadratische Formel

$$b = c' - b' T^2 d^2 \tag{6}$$

(wobei T sich auf konstante Temperatur bezieht) darzustellen, und wie es aus Fig. 8 ersichtlich ist, liegen die gemessenen Punkte in bester Näherung auf der theoretischen Kurve. Es ergab sich:

$$c' = 0{,}0866 \cdot 10^{-21}, \quad b' = -4{,}039 \cdot 10^{-24}.$$

Nach Formel (6) läßt sich das Dipolmoment aus c' zu $0{,}189 \cdot 10^{-18}$ bestimmen, welches etwas kleiner ist als nach der Berechnung aus der

Debyeschen Gleichung. Fig. 9 ist nach demselben Prinzip gezeichnet wie Fig. 7.

Bei der Kalibrierung des Apparates habe ich für die D. K. der Luft bei 760 mm Hg und 273° abs. den von Fritts* zu 1,000 540 angegebenen Wert benutzt. Folgende Tabelle 6 zeigt, daß für die vier

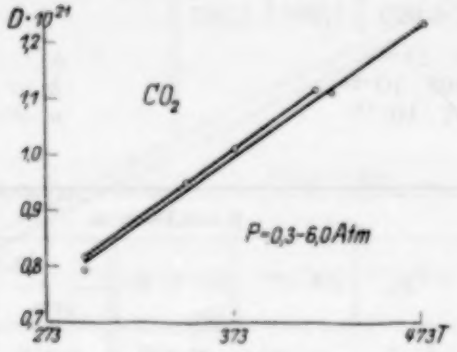


Fig. 9.

anderen Gase die gemessenen Daten mit denjenigen von Fritts gut übereinstimmen.

Tabelle 6.

	Eigene Messungen	Fritts*
H_2	1,000 263	1,000 263
N_2	1,000 545	1,000 555
Luft . . .	1,000 539	1,000 540
CO	1,000 632	—
CO_2	1,000 946	1,000 948

Zuletzt gebe ich in Tabelle 7 noch einen Vergleich zwischen den von mir gefundenen Dipolmomentwerten und denen anderer Autoren.

Tabelle 7.

	Braunmühl**	Weigt***	Jona****	Eigene Messungen
CO	$0{,}124 \cdot 10^{-18}$	$0{,}118 \cdot 10^{-18}$	—	$0{,}118 \cdot 10^{-18}$
CO_2	$0{,}145 \cdot 10^{-18}$	$0{,}142 \cdot 10^{-18}$	$0{,}302 \cdot 10^{-18}$	$0{,}208 \cdot 10^{-18}$

* E. C. Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923.
** H. J. v. Braunmühl, Phys. ZS. **28**, 141, 1927.
*** Weigt, ebenda **21**, 198, 1923.
**** M. Jona, ebenda **20**, 12, 1919.

Zusammenfassung. Vorliegende Untersuchungen wurden unternommen, um zu prüfen, ob die in der Debyeschen Gleichung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{d} = aT + b$$

auftretenden Konstanten a und b sich ändern oder nicht, wenn der Druck verändert wird. Bei Wasserstoff, Stickstoff und Luft fand ich, daß a konstant, b Null ist. Bei Kohlenoxyd war b von Null verschieden und seine Änderung konnte ebensogut durch eine lineare wie durch eine quadratische Formel wiedergegeben werden. Bei Kohlendioxyd ließen sich die erhaltenen b-Werte gut durch eine quadratische Formel darstellen. Diese quadratische Formel erhielt ich durch den Ansatz, daß die Bindung der Elektronen eine asymmetrische ist und, daß einer der Koeffizienten der inneren Bindung von der Dichte quadratisch abhängt.

Die Messungen wurden an dem Physikalischen Institut der „Pázmány Péter“-Universität in Budapest ausgeführt. Die zu den Experimenten nötigen Meßgeräte stellte mir der Naturwissenschaftliche Fond zur Verfügung.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Karl Tangl für seine unermüdliche Mühe, für sein reges Interesse und für den wertvollen Beistand, mit welchem er die Messungen gefördert hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfeld.

Von **V. Fock** *, zurzeit in Göttingen.

(Eingegangen am 12. Januar 1928.)

Die exakten Werte der Energieniveaus des isotropen ebenen harmonischen Oszillators in einem zu seiner Ebene senkrechten homogenen Magnetfeld sind

$$E = (n_1 - n_2)\, h\nu_1 + (n_1 + n_2 + 1)\, h\sqrt{\nu_0^2 + \nu_1^2}$$
$$(n_1,\ n_2 = 0,\ 1,\ 2\ldots),$$

wo ν_0 die Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators und $\nu_1 = \frac{eH}{4\pi mc}$ die Larmorfrequenz bezeichnet.

Der isotrope ebene harmonische Oszillator in einem zu seiner Ebene senkrechten homogenen Magnetfeld liefert das einfachste Beispiel der Anwendung der Störungsrechnung auf ein entartetes mechanisches System. Es könnte daher die exakte Lösung dieses einfachen Problems von einigem Interesse sein. Der Zweck dieser Notiz ist die Ableitung einer solchen Lösung.

Die Hamiltonsche Funktion für das betrachtete Problem lautet

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} m\omega_0^2 (x^2 + y^2) + \frac{eH}{2mc}(y p_x - x p_y) + \frac{e^2 H^2}{8mc^2}(x^2 + y^2).$$

Hier bezeichnet m die Masse, e die Ladung, $\frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_0$ die Eigenfrequenz des Oszillators, H die magnetische Feldstärke. Führt man die Larmorfrequenz

$$\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi}, \qquad \omega_1 = \frac{eH}{2mc}$$

ein, so läßt sich die Hamiltonsche Funktion schreiben

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \omega_1 (y p_x - x p_y) + \frac{1}{2} m(\omega_0^2 + \omega_1^2)(x^2 + y^2).$$

---

* International Education Board Fellow.

Die entsprechende Schrödingersche Amplitudengleichung ist

$$\Delta\psi \mp \frac{4\pi i m}{h}\omega_1\left(y\frac{\partial\psi}{\partial x} - x\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E - \frac{1}{2}m(\omega_0^2 + \omega_1^2)(x^2+y^2)\right]\psi = 0.$$

Wir führen als Längeneinheit die Größe

$$b = \left(\frac{h}{2\pi m}\right)^{1/2}(\omega_0^2 + \omega_1^2)^{-1/4}$$

ein und bezeichnen

$$\frac{\omega_1}{\sqrt{\omega_0^2+\omega_1^2}} = \omega, \quad \frac{2\pi}{h}\frac{E}{\sqrt{\omega_0^2+\omega_1^2}} = W.$$

Benutzt man die dimensionslosen Polarkoordinaten

$$x = br\cos\varphi, \qquad y = br\sin\varphi,$$

so wird die Amplitudengleichung

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \pm 2i\omega\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} + (2W - r^2)\psi = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich leicht durch Separation der Variablen lösen. Setzt man

$$\psi = e^{in\varphi}R(r),$$
$$W \mp n\omega = W_1,$$

so erhält man für $R(r)$ die Gleichung

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR}{dr} + \left(2W_1 - \frac{n^2}{r^2} - r^2\right)R = 0,$$

d. h. genau die Gleichung, die man bekommt, wenn man den isotropen ebenen Oszillator ohne Magnetfeld in Polarkoordinaten behandelt. Durch die Substitution

$$r^2 = \varrho$$

findet man daraus

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{W_1}{2\varrho} - \frac{n^2}{4\varrho^2}\right)R = 0.$$

Diese Gleichung ist bereits von Schrödinger* untersucht worden. Die Eigenwerte sind hier

$$W_1 = 2k + n + 1 \quad (k = 0, 1, \ldots)$$

* E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, 3. Mitteilung. Ann. d. Phys. **80**, 484, 1926.

und die Eigenfunktionen

$$R_{n,k} = \varrho^{n/2} e^{-\varrho/2} L^n_{n+k}(\varrho)$$

mit

$$L^n_{n+k}(\varrho) = \frac{d^n}{d\varrho^n} L_{n+k}(\varrho)$$

[$L_{n+k}(\varrho)$ Laguerresches Polynom].

Berechnet man daraus die Energie E und führt man wieder die Frequenzen ν_0 und ν_1 ein, so erhält man

$$E = \pm n h \nu_1 + (2k + n + 1) h \sqrt{\nu_0^2 + \nu_1^2}$$

oder

$$E = (n_1 - n_2) h \nu_1 + (n_1 + n_2 + 1) h \sqrt{\nu_0^2 + \nu_1^2}.$$

wo n_1 und n_2 zwei nicht-negative ganze Zahlen sind.

Dem International Education Board bin ich für die Ermöglichung meines Göttinger Aufenthaltes zu herzlichem Dank verpflichtet.

Registrierapparate für Fadenelektrometer.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin-Friedenau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1928.)

Die üblichen Registrierer zur photographischen Aufzeichnung der Ausschläge von Fadenelektrometern und ähnlichen Instrumenten sind als Laboratoriumsapparate für Transport und Reise zu schwer und unhandlich; vielfach fehlt auch die Einrichtung zur Tageslichtwechselung, mithin ist ihre Verwendung im Freien, selbst in der Nähe einer Dunkelkammer, recht unbequem.

Bildet man dagegen den Registrierer als Zusatzapparat zum eigentlichen Instrument aus, etwa in der Weise, daß er so leicht gehalten ist, um von den Mikroskoptuben der Elektrometer getragen zu werden, so

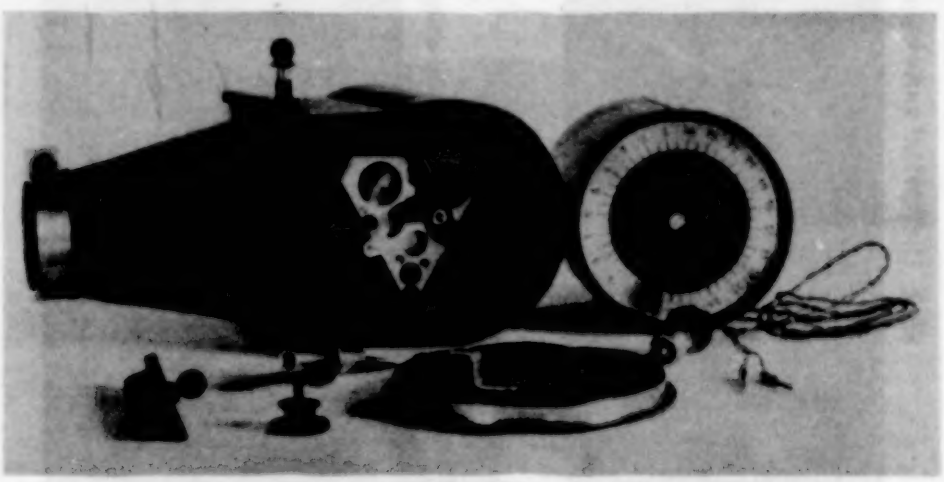


Fig. 1.

spart man dadurch das Gewicht der schweren Grundplatten und kann trotzdem durch passend gewählte Rohrstutzen ein und denselben Registrierer für verschiedene Apparate verwenden.

Infolge der kleinen Abmessungen der Filme oder Platten ist man in der Lage, eine viel größere Menge Material bequem mitzuführen und auch billiger zu arbeiten. Allerdings ist die Auswertung in vielen Fällen dann nicht mehr mit einem gewöhnlichen Maßstab durchführbar — es wird ein Komparator erforderlich —, aber man kann auch einen ganz gewöhnlichen, billigen Projektionsapparat verwenden, mit dem man gleichzeitig mit dem Registrierstreifen eine Millimeterteilung projiziert, ein

Verfahren, das an Genauigkeit nur wenig hinter der direkten Auswertung am Komparator nachsteht.

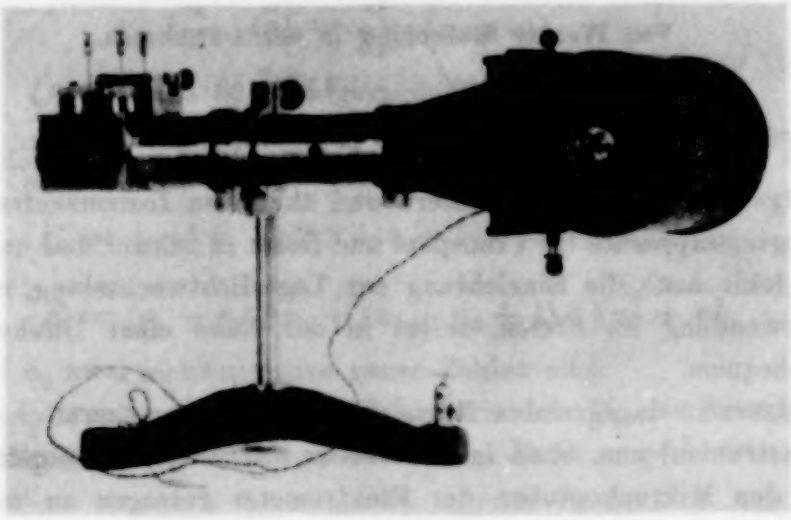


Fig. 2.

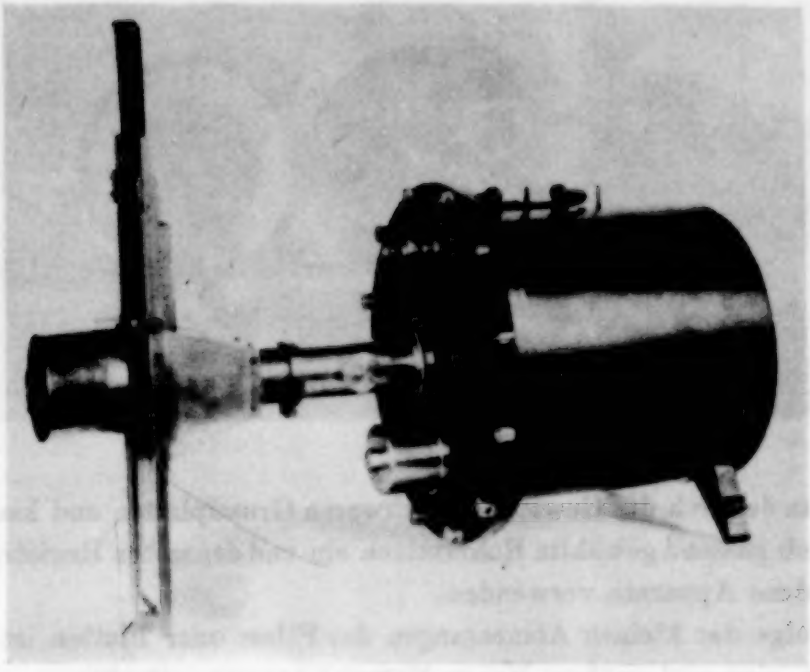


Fig. 3.

Zur Registrierung der durchdringenden Strahlung, für meine Strahlungsapparate und Elektrometer, habe ich zwei verschiedene Formen solcher Registrierer gebaut und erprobt; in den Fig. 1 bis 3 sind die beiden Konstruktionen abgebildet.

Der Filmregistrierer (Fig. 1 allein, Fig. 2 in Verbindung mit einem meiner Schlingenelektrometer) arbeitet mit Bromsilberpapier oder Film

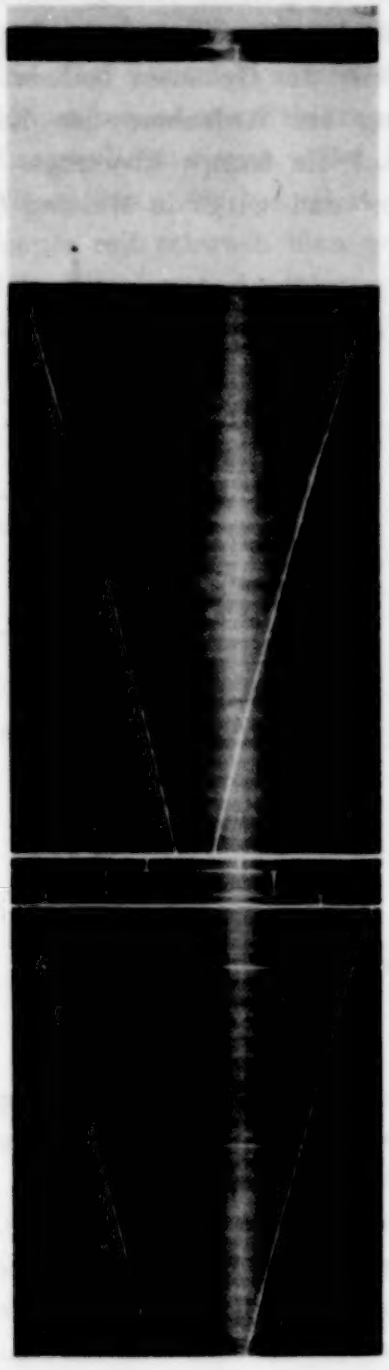


Fig. 4. (Ungefähr 3/4 Originalgröße.)

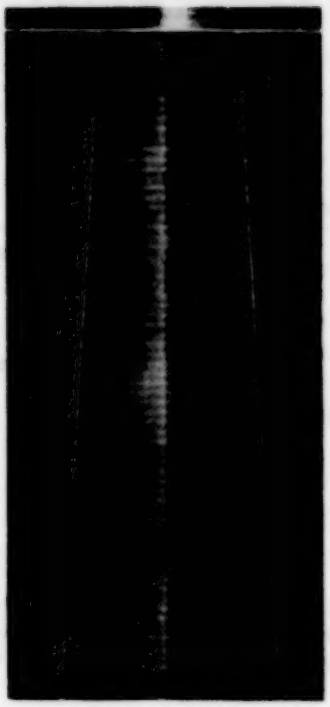


Fig. 5. (Ungefähr 3/4 Originalgröße.)

von der Größe 6 . 20 cm. Dicht oberhalb des Schlitzes ist nach dem Vorgehen von Wulf ein unter 45° geneigter Spiegel angebracht, der

das Bild der Fäden auf eine Mattscheibe wirft. Danach stellt man die Fäden scharf ein und kann ihre Stellung jederzeit, auch im Betrieb, kontrollieren. Die Trommel ist mit Kordelschraube an der Drehachse des Uhrwerks angeschraubt. Sie besitzt eine Stundeneinteilung, die durch ein rotes Fenster abgelesen werden kann, um die Umdrehung zu kontrollieren. Auf der entgegengesetzten Seite des Gehäuses befindet sich der Aufzug und eine versenkte Fassung zur Aufnahme des Kabels, das die Zeitmarken vom Uhrwerk aus auf die Lampe überträgt. Das Instrument hat die Ausmaße 8 . 10 . 15 cm³ und wiegt in Messing 810 g

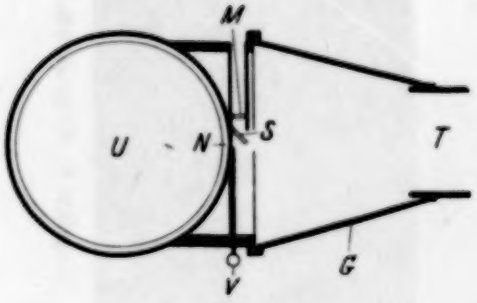


Fig. 6.

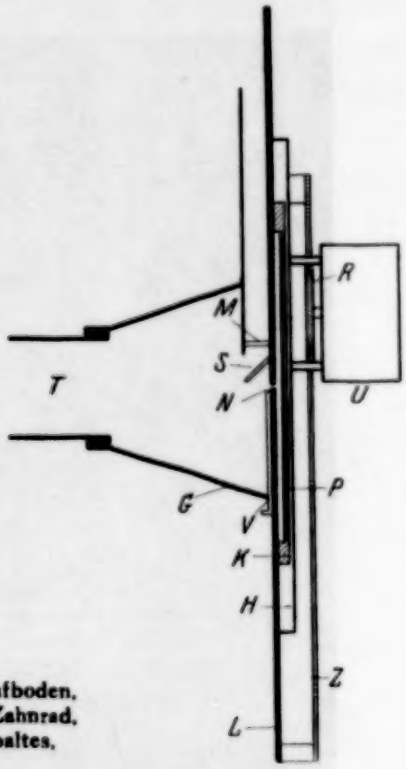


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. *G* Gehäuse, *H* Schlitten, *K* Kassette, *L* Laufboden, *M* Mattscheibe, *N* Spalt, *P* photographische Platte, *R* Zahnrad, *S* Spiegel, *T* Tubus, *U* Uhrwerk, *V* Verschluß des Spaltes, *Z* Zahnstange.

(in Aluminium etwa 500 g). In Fig. 4 ist ein Filmstreifen in $^3/_4$ Originalgröße (Zeitmarken von Hand) wiedergegeben, bei dem es sich um die Registrierung der durchdringenden Strahlung handelt.

Zur Verwendung von Platten des handelsüblichen Formats 4,5 . 10,7 cm (Stereoformat) dient der Plattenregistrierer. Die Tageslichtwechselung wird durch die üblichen Ika-Metallkassetten ermöglicht. Kontaktstreifen für die Zeitmarken können am Rande des Laufbodens verschiebbar angebracht werden, über welche eine Feder, die am Schlitten befestigt ist, streicht. Bei dem hier abgebildeten Modell habe ich wegen des langsamen Ablaufes auf mechanisch ausgelöste Zeitmarken verzichtet, zumal diese weit

sicherer und einfacher von Hand aus durch Abstellen der Beleuchtung gemacht werden und bei dem außerordentlich gleichmäßigen Ablauf auch nicht alle Stunden nötig sind. Der Plattenregistrierer hat die Ausmaße 8 . 16 . 26 cm und wiegt in Messing 1030 g (in Aluminium etwa 600 g). In Fig. 5 ist eine Registrierplatte in Originalgröße wiedergegeben.

Die Fig. 6 und 7 zeigen Schnittzeichnungen der Instrumente, die wohl keiner besonderen Erklärung bedürfen. Als Lichtquelle kann Tages- oder Lampenlicht dienen. Bei langsamer Registrierung genügen kleine 2-Voltlämpchen. Als besonders vorteilhaft haben sich sogenannte Tageslichtlampen mit schwach blau gefärbtem Glase erwiesen.

Die Mittel zur Ausführung der Konstruktionen verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Die Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, liefert die Instrumente.

[Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H (Osram-Konzern), Berlin O 17, Ehrenbergstr. 11—14.]

Innere Spannungen im Röntgenbild.

Von **Karl Becker** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Januar 1928.)

Unter diesem Titel findet sich in der ZS. f. Metallkde. **19**, 410, 1927 eine Abhandlung von Freiherrn v. Göler und Sachs. Eine offenbar mißverständliche Auffassung meiner früheren Arbeit in dieser Zeitschrift „über den röntgenographischen Nachweis von Vergütung und Kornwachstum bei Wolframdrähten“ * führt die Verfasser zu einer Darstellung, die den Eindruck erweckt, als ob zwischen meiner Arbeit und jener der Herren van Arkel und Goucher** irgendwelche Gegensätze beständen; dies ist keineswegs der Fall. In der Arbeit von van Arkel (l. c. S. 210) wird angeführt, daß Spannungen in gezogenen Wolframdrähten die Ursache von Gitterdeformationen sind, welche die Verwischung des $K\alpha$-Dubletts hervorrufen. Goucher (l. c.) schließt sich dieser Ansicht an. Auch in meiner Arbeit diente der van Arkelsche Befund als Grundlage (daher die Bezeichnung „Arkelaufspaltung“), und ich glaubte (l. c. S. 231, 233) mit genügender Deutlichkeit hingewiesen zu haben, daß die primäre Ursache der $K\alpha$-Verwischung bei gezogenen Wolframdrähten eine Gitterdeformation ist. Eine gegensätzliche Bemerkung zu van Arkel ist in meiner Arbeit nicht zu finden. Die Arbeit von Goucher wurde von mir nicht zitiert, da mir diese erst nach Drucklegung meiner Arbeit zugänglich war.

Weiterhin kann ich mich der Meinung von v. Göler und Sachs auch in einem anderen Punkte nicht anschließen. Auf S. 410 ihrer Arbeit (l. c.) findet sich der Satz: „die Verwischung der Röntgeninterferenzen durch Kaltverformung hat also nichts mit der Verfestigung zu tun“. Im Gegensatz dazu sagen die Verfasser 5 Zeilen tiefer: „der Zusammenhang zwischen Verwischung der Röntgenlinien und inneren Spannungen kann also als sichergestellt gelten“. Da eine Verfestigung ohne innere Spannungen nicht denkbar ist, andererseits innere Spannungen Verbiegungen und Verzerrungen im Kristallgitter hervorrufen müssen, ist der erste angeführte Satz von v. Göler und

* K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927.

** Van Arkel, Physica **5**, 208, 1925; Goucher, Phil. Mag. **2**, 289, 1926.

Sachs, mit welchem sie das theoretische Ergebnis meiner Arbeit angreifen, schon durch die zweite These selbst widerlegt. Im weiteren soll aber auch ausgeführt werden, daß bei richtiger Deutung die Arbeit v. Göler und Sachs eine volle Bestätigung meines früheren Befundes darstellt.

In meiner oben erwähnten Arbeit war an einem umfangreichen Versuchsmaterial der van Arkelsche Befund in allen Fällen bestätigt worden. Außerdem wurden die Bedingungen klargelegt, unter welchen bei Wolfram Unregelmäßigkeiten im Gitter oberhalb von 0,05 % der Gitterkonstante überhaupt nachweisbar sind. Bei allen von mir untersuchten Wolframdrähten war bewiesen, daß der Bearbeitungsprozeß Gitterdeformationen hervorruft. Ein Tempern unterhalb der Rekristallisationsschwelle läßt diese Deformation bis auf mindestens 0,05 % der Gitterkonstante zurückgehen. Wann die restlichen 0,05 % Deformationen verschwinden, darüber gibt naturgemäß das Röntgenbild keine Auskunft, da dieser Wert schon der Linienbreite des Röntgenogramms entspricht. Die Temperatur, bei welcher der von mir als Gitterausglättung bezeichnete Vorgang stattfindet, steht, wie ebenfalls ausführlich von mir (l. c. auf S. 238, 239) erörtert wird, in enger Beziehung zu jener Temperatur, bei welcher Koref* durch Bestimmung der Entfestigung die Vergütung an den verschiedensten Wolframdrähten feststellte. Mithin war bewiesen, daß bei gezogenen W-Drähten die Entfestigung eine Folge der Gitterausglättung ist, und daß somit ein Zusammenhang zwischen $K\alpha$-Aufspaltung und Entfestigung besteht.

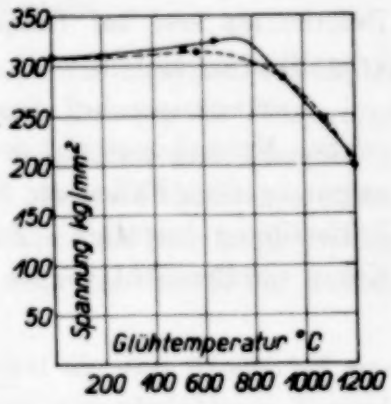


Fig. 1.

Bei Betrachtung der Arbeit von v. Göler und Sachs zeigt sich, daß bei dem von ihnen verwendeten (von uns bezogenen) Wolframdraht eine beginnende $K\alpha$-Aufspaltung bei 640° und eine beginnende Rekristallisation bei 1200° eintritt. Es scheint sich also bei ihnen um jene Drahtsorte zu handeln, welche ich in meiner Arbeit (l. c. S. 238), Tabelle 3, mit „Spuren von Alkali und SiO_2 verunreinigt" bezeichnet habe, und wo ich die entsprechenden Punkte bei 700 und 1100° feststellte. Bei der nächsten Temperaturstufe von 900° ist bei v. Göler und Sachs die

* ZS. f. Metallkde. **17**, 213, 1925.

$K\alpha$-Aufspaltung scharf. Diskutieren wir die Zugfestigkeitskurve von v. Göler und Sachs, welche in der voll ausgezogenen Kurve in Fig. 1 wiedergegeben ist, so ist ersichtlich, daß für das Maximum der Kurve bei 750° kein experimenteller Beleg vorhanden ist. Man kann mindestens mit der gleichen Berechtigung die Zugfestigkeitskurve so zeichnen, daß das Maximum bei 640° liegt und die Kurve von da (punktiert gezeichnet) kontinuierlich abfällt, d. h. aber, daß mit beginnender $K\alpha$-Aufspaltung auch die Entfestigung eintritt. Daß die Reißfestigkeit auch dann noch weiter abnimmt, wenn das $K\alpha$-Dublett schon scharf aufgespalten ist, hat seinen Grund darin, daß, wie ich auf S. 243, 244 meiner früheren Arbeit sehr ausführlich anführte, die restliche Gitterdeformation unterhalb 0,05 % der Gitterkonstante nicht mehr sichtbar gemacht werden kann. Aus der Entfestigungskurve kann man schließen, daß die letzten Spuren der Deformation erst bei Temperaturen verschwinden, bei denen schon Rekristallisation eintritt.

Anmerkung bei der Korrektur: An einem weiteren umfangreichen Versuchsmaterial wurde im Einklang mit unserer früheren Annahme in allen Fällen der Zusammenhang zwischen $K\alpha$-Aufspaltung und Entfestigung bestätigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen in Kürze veröffentlicht werden.

Berichtigung

zu meiner Arbeit: „Die Brauchbarkeit des Geigerschen Spitzenzählers für β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten und die Zahl der β-Strahlen" von Ra E und Ra D". Von N. Riehl in Berlin-Dahlem.

In der Arbeit ist ein sinnstörender Druckfehler unterlaufen. Unter den Fig. 3, 4 und 5 ist statt „Zahl der gewählten Teilchen" „Zahl der gezählten Teilchen" zu lesen.

---

* ZS. f. Phys. **46**, 478—505, 1928, Nr. 7/8.

Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. I.

Methode und Ergebnisse für Kohlensäure und Luft.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf ein Milliontel sicher zu messen. Es ergibt sich, daß bei Kohlensäure kein elektrisches Moment vorhanden ist. Bei Luft tritt eine kleine Zunahme der Molekularpolarisation bei höheren Temperaturen auf, für die auch sonst experimentelle und theoretische Anhaltspunkte zu bestehen scheinen. — Zuletzt wird die Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel eingehend diskutiert und gezeigt, daß sich auch aus Elektrostriktionsmessungen ein elektrisches Moment 0 ergibt.

1. Einleitung. Das Ziel dieser Arbeit war zunächst, die experimentellen Unterlagen für eine möglichst genaue Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei Gasen und Dämpfen zu schaffen, um mit Hilfe solcher Messungen noch offene molekulartheoretische Fragen zu lösen. Zu diesen gehört in erster Linie die prinzipiell wichtige Frage nach dem elektrischen Moment, d. h. nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel.

Mit der Frage, ob im Kohlensäuremolekül die drei Atome auf einer Geraden liegen oder ob sie die Ecken eines stumpfwinkligen Dreiecks bilden, das Molekül also ein elektrisches Moment besitzt, haben sich viele Arbeiten der letzten Zeit beschäftigt.

Während das ultrarote Spektrum zunächst von Cl. Schaefer* im Sinne des gewinkelten Modells und von A. Eucken** in dem des gestreckten Modells gedeutet werden konnte, sprachen vor allem die Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten*** bei CO_2, sowie Elektrostriktionsmessungen von Kliefoth**** fast durchweg für das gewinkelte Modell. Andererseits wiesen Untersuchungen über den Grenzwert der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen†, sowie röntgenographische Untersuchungen†† fast zwingend auf die gestreckte

* Siehe z. B. Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.
** A. Eucken, ebenda **37**, 714, 1926.
*** Vgl. die auf S. 459 angeführte Literatur.
**** W. Kliefoth, ZS. f. Phys. **39**, 402, 1926.
† A. Eucken, l. c. und E. Donath, ZS. f. Elektrochemie **32**, 316, 1926.
†† J. de Smedt und W. H. Keesom, Versl. Amsterdam **33**, Nr. 4, 1924, H. Mark und E. Pohland, ZS. f. Krist. **61**, 293, 1925.

Gestalt hin. Ebenso konnte von K. L. Wolf* aus der von O. Fuchs** berechneten Dispersionskurve des CO_2 die gestreckte Gestalt eindeutig erschlossen werden.

Diesen Widerspruch zu klären und damit die Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel endgültig zu entscheiden, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Ob ein Molekül ein elektrisches Moment besitzt oder nicht, läßt sich nach der Theorie von Debye*** aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation entscheiden, indem man diese in einen konstanten und in einen temperaturabhängigen Teil zerlegt. Der erste Teil rührt her von der Verschiebung der elektrisch geladenen Teilchen im Molekül, den Elektronen und Ionen und mißt den sogenannten optischen Beitrag

$$\frac{4\pi N\gamma'}{3}, \text{ wo } \gamma' = \sum \frac{e_i^2}{f_i}$$

ist. N ist die Zahl der Moleküle pro Mol, e die Ladung des Elektrons und f die Konstante der quasielastischen Bindung. Der zweite Teil wird auf die Einstellung der festen Dipole im elektrischen Felde zurückgeführt und durch $\frac{N\mu^2}{3kT}$ dargestellt, wo μ das elektrische Moment des Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Der Ausdruck für die Polarisation läßt sich demnach so darstellen:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N\left[\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right],$$

M = Molekulargewicht und ϱ = Dichte. Bei Gasen läßt sich dafür mit hinreichender Genauigkeit schreiben

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{M}{\varrho} = N\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

oder

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{m}{\varrho} = \gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} = a + \frac{b}{T},$$

wofür man zu schreiben pflegt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{m}{\varrho} \cdot T = aT + b = D,$$

m = Masse des Moleküls.

---

* K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **131**, 91, 1927.
** O. Fuchs, ZS. f. Phys. **46**, 519, 1928.
*** Vgl. etwa Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 614ff.

D stellt als Funktion von T also eine Gerade dar, bei der die Neigung den optischen Beitrag, der Abschnitt auf der Ordinatenachse $b = \frac{\mu^2}{3k}$ für $T = 0$ den Dipolbeitrag mißt.

Berechnungen auf Grund quantenmechanischer Vorstellungen* führen zu derselben Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Temperatur, wie sie die klassische Statistik liefert.

Auf Grund der Theorie von Debye hat zuerst Jona** versucht, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei Gasen zu messen. Aus seinen Beobachtungen an Kohlensäure berechnete er ein Moment von $0{,}3 \pm 0{,}15 \cdot 10^{-18}$. Die Messungen wurden später mittels einer Schwebungsmethode von Weigt*** wiederholt, der als wahrscheinlichsten Wert für das Moment $0{,}142 \pm 0{,}0017 \cdot 10^{-18}$ angab. Eine Untersuchung von Riegger****, der auch tiefe Temperaturen heranzog, ergab ein Moment, das sicher kleiner als $0{,}13 \cdot 10^{-18}$ war und innerhalb der Meßfehler auch 0 sein konnte.

Als die vorliegende Arbeit schon im Gange war, erhielt der Verfasser sehr verspätet Kenntnis von einer Arbeit von C. T. Zahn†, der mit einer verbesserten Schwebungsmethode ein wesentlich kleineres Moment, nämlich $0{,}06 \cdot 10^{-18}$, gefunden hatte. Doch war auch der Wert 0 mit den Messungen verträglich und wurde von Zahn als der wahrscheinlichere angesehen.

Außerdem erschien kurz darauf eine Arbeit von H. J. v. Braunmühl††, der ein Moment von $0{,}145 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-18}$ fand, was sich zum Teil daraus erklärt, daß der Verfasser nur Vergleichsmessungen zwischen Sauerstoff und Kohlensäure gemacht hat (s. meine späteren Ausführungen).

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Jona	Weigt	Riegger	Zahn	v. Braunmühl
Elektr. Moment $\mu \cdot 10^{18}$ . .	0,3	0,142	$< 0{,}13$	0,06	0,145
Fehlergrenze	$\pm 0{,}15$	$\pm 0{,}0017$	$- 0{,}13$	$\pm 0{,}06$	$\pm 0{,}03$

* R. Gans, Phys. ZS. **28**, 309, 1927; C. Manneback, ebenda **28**, 72, 1927; J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927.

** M. Jona, Phys. ZS. **20**, 15, 1919.

*** H. Weigt, ebenda **22**, 643, 1921.

**** H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.

† C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.

†† H. J. v. Braunmühl, Phys. ZS. **28**, 141, 1927.

Abgesehen von der Zahnschen, liegen bei allen hier angegebenen Arbeiten die Fehler der Einzelmessung zwischen 1 und 3 %, sind also von der Größe des gesuchten Effekts, so daß nur durch Häufung der Messungen und Mittelwertsbildung ein Moment, dessen Fehlergrenze den Wert 0 ausschließt, errechnet werden kann. Dieses Verfahren ist aber nur zulässig, wenn systematische Fehlerquellen mit Sicherheit ausgeschlossen sind.

Aus diesen Gründen war es geboten, die Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung so weit zu steigern, daß mindestens zwischen dem Wert von Zahn und dem von v. Braunmühl entschieden und eventuell deren Diskrepanz erklärt werden konnte. Dazu mußte $\varepsilon - 1$ als Funktion der Temperatur auf etwa $1\,^0/_{00}$ oder ε auf ein Milliontel unter Ausschluß systematischer Fehler gemessen werden.

2. Methode. Bei diesen Anforderungen an die Genauigkeit kam nur eine Überlagerungsmethode ungedämpfter, elektrischer Schwingungen

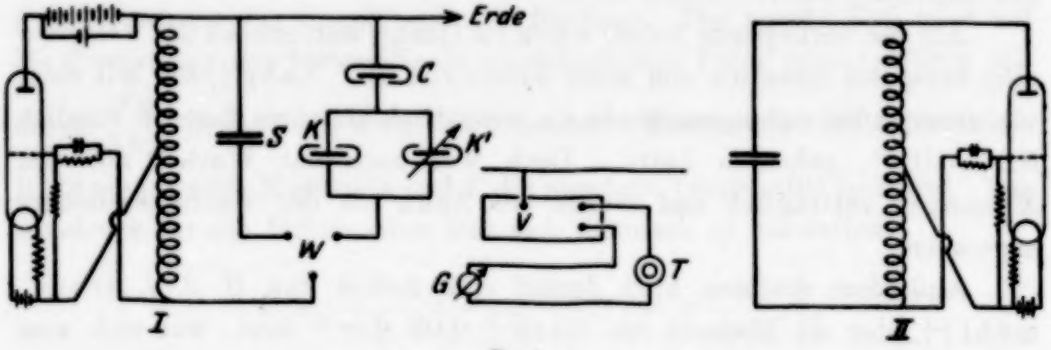


Fig. 1.

in Frage, wie sie von Pungs und Preuner* sowie Herweg** zuerst angegeben und von Zahn*** und anderen verbessert worden ist.

Zwei möglichst lose gekoppelte Schwingungskreise I und II (s. Fig. 1) erzeugen konstante Schwingungen der Schwingungszahlen ν_1 und ν_2, die zusammen Schwebungen von der Frequenz $n = \nu_1 - \nu_2$ geben, die man im Telephon hören oder besser, wie Hammer**** vorgeschlagen hat, im Vibrationsgalvanometer beobachten kann. Dabei gilt angenähert

$$\nu = \frac{c}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{L.C}}.$$

---

* L. Pungs und G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 543, 1919.
** J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 592, 1919.
*** C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
**** W. Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **22**, 7, 1920.

Eine Änderung der Kapazität in einem Kreise bedingt also eine Änderung von ν. Will man nicht nur relative Messungen machen, so verwendet man zweckmäßig eine Kompensationsmethode. In Serie zum Gaskondensator C sind ein fester Kondensator K von großer Kapazität und ein Drehkondensator K' geschaltet. Die Gesamtkapazität wird festgehalten, was am besten durch Beobachten der Schwebungsfrequenz im Vibrationsgalvanometer geschieht. Ändert sich nun beim Einströmen eines Gases die Kapazität des vorher evakuierten Gaskondensators um einen kleinen Betrag ΔC, so muß der Drehkondensator K' um $\Delta K'$ geändert werden, um die ursprüngliche Frequenz herzustellen. Aus der Gleichung für die Serienschaltung

$$\frac{1}{C} + \frac{1}{K + K'} = \frac{1}{C + \Delta C} + \frac{1}{K + K' + \Delta K'}$$

folgt

$$\Delta C = \frac{-C^2}{(K + K')^2 + (K + K' + C) \cdot \Delta K'} \cdot \Delta K';$$

wofür man bei den hier gemessenen Gasen mit hinreichender Genauigkeit schreiben kann

$$\Delta C = -\frac{C^2}{[K + K' + {}^1/_2 \Delta K']^2} \cdot \Delta K'. \qquad (1)$$

Nimmt man den Zusatzkondensator hinreichend groß, so entspricht einer kleinen Änderung ΔC ein großes $\Delta K'$ im Drehkondensator K'. Da sich die Frequenz infolge von Störungen im Kreise I und II außerhalb der Kondensatoren ändern kann, wird die Konstanz der Kapazität durch Substitution mit einem thermisch gut geschützten festen Kondensator S kontrolliert.

3. Versuchsanordnung. Das Schaltschema zeigt Fig. 1. Als Röhren wurden Telefunkenröhren R. E. 209 gebraucht, die mit der niedrigen Anodenspannung von 80 Volt betrieben wurden. Um konstante Betriebsbedingungen in der Röhre zu gewährleisten, wurden außerdem die Röhren erheblich unter den normalen Stromstärken geheizt. Selbstverständlich waren alle Kontakte sorgfältig verlötet und alle Leitungen mechanisch fest verlegt. Die Selbstinduktionen bestanden aus blankem Kupferdraht, der auf paraffinierte Holzzylinder gewickelt war. Jeder Kreis und ebenso der Verstärker für die Schwebungsfrequenz war für sich möglichst erschütterungsfrei aufgestellt und in einen geerdeten Kasten aus Weißblech eingeschlossen. Sämtliche Drehkondensatoren und Feineinstellungen wurden mit Schnurantrieb von einem festen Platz aus bedient und die erforderlichen Ablesungen mittels Fernrohrs gemacht. Es

erwies sich als nützlich, vor das Gitter einen Widerstand von etwa 100000 Ohm zu legen, der mit einem Kondensator von 2 μF überbrückt wurde.

Diese Maßnahmen reichten aus, die Frequenz der Kreise, die im allgemeinen mit einer Grundschwingung von $3 \cdot 10^6$ Hertz, entsprechend einer Wellenlänge von 1000 m, arbeiteten, so konstant zu halten, daß sie bei günstigen Temperaturverhältnissen im Zimmer während einiger Minuten auf ein Zehnmilliontel konstant blieben oder einen gleichförmigen Gang von einigen Zehnmillionteln pro Minute zeigten. Um jede gegenseitige Beeinflussung der Kreise zu vermeiden, war die Kopplung äußerst lose gewählt; ein Draht, gespannt von einem Kreise zum anderen und in einem geerdeten Rohre geführt, erwies sich als ausreichend. Der in diesem Drahte induzierte Wechselstrom wurde mittels eines Dreiröhrenverstärkers verstärkt und durch ein Telephon und das Vibrationsgalvanometer G geleitet. Das letztere hatte bei einer Eigenfrequenz von 170 Perioden pro Sekunde eine Halbwertsbreite von 0,4 % oder 0,7 Perioden, so daß sich mittels Nahfernrohrs eine Änderung der Frequenz von einer Zehntelperiode leicht nachweisen ließ. Außerdem wurde mit Oberschwingungen gearbeitet, die bei der verwandten Dreipunktschaltung genügend stark auftraten, so daß sich eine Änderung der Frequenz um einige Zehnmilliontel und damit die Kapazität selbst auf ein Milliontel sicher bestimmen ließ. Da die Messung mittels Vibrationsgalvanometers ungleich schneller vor sich ging als mittels einer akustischen Beobachtungsmethode, die jedesmal ein längeres Auszählen der Schwebung erfordert hätte, und da man außerdem durch die Substitutionsmethode von allen Schwankungen außerhalb des Kondensatorsystems frei war, ließ sich auch im thermisch ungeschützten Zimmer die erforderliche Meßgenauigkeit von einem Milliontel der Kapazität erreichen. Als Vergleichskondensator diente ein gefräster Drehkondensator von Seibt zu 500 cm in einem großen Ölbade. Der feste Kondensator K war ein Präzisionsglimmerkondensator von Siemens zu 0,01 μF, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für eine Wellenlänge von 2000 m geeicht. Der Drehkondensator K' war ein Normalluftkondensator von Spindler und Hoyer, ebenfalls in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht.

Der Gaskondensator C, der für absolute Messungen und solche bei hohen elektrischen Feldern brauchbar sein sollte, bestand aus drei parallelen Messingzylindern von 17 cm Länge und 0,7 mm Abstand, von denen der innerste und der äußerste miteinander verbunden und geerdet waren (s. Fig. 2). Der mittlere Zylinder saß durch drei kleine Quarz-

stückchen Q_1 isoliert, der innerste durch drei Metallfüßchen direkt auf dem Boden des untersten Zylinders auf. Von oben wurden die inneren Zylinder durch feine Schrauben S_1, die durch den Deckel D geführt waren, in ihrer richtigen Lage festgehalten, wobei der mittlere Zylinder durch aufgelegte Quarzplättchen Q_2 von den Schrauben isoliert war. Beim Zusammensetzen wurden die Abstände der Zylinder durch steife Messingdrähte fixiert, die nachträglich herausgezogen werden konnten. Die Zuleitung zum mittleren Zylinder war in der Achse eines geerdeten Rohres G geführt. So hatte der Kondensator überall definierten Plattenabstand; außerdem machte das feste Dielektrikum nur $2\,^0/_{00}$ der Gesamtkapazität von etwa 440 $\mu\mu$ F aus, so daß hier bei Absolutmessungen kein Fehler auftreten konnte. Der ganze Kondensator hing in einem Glasapparat an vier Kupferbändern, die an einem bei R aufliegenden Sprungring befestigt waren (in der Figur weggelassen). Im innersten Zylinder steckte ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Widerstandsthermometer*. Die vier Zuleitungen wurden durch die Einschmelzstelle E des Schliffes S nach außen geführt, die Zuleitungen zum Kondensator bei A und B eingekittet. Der Glasapparat steckte noch 8 cm

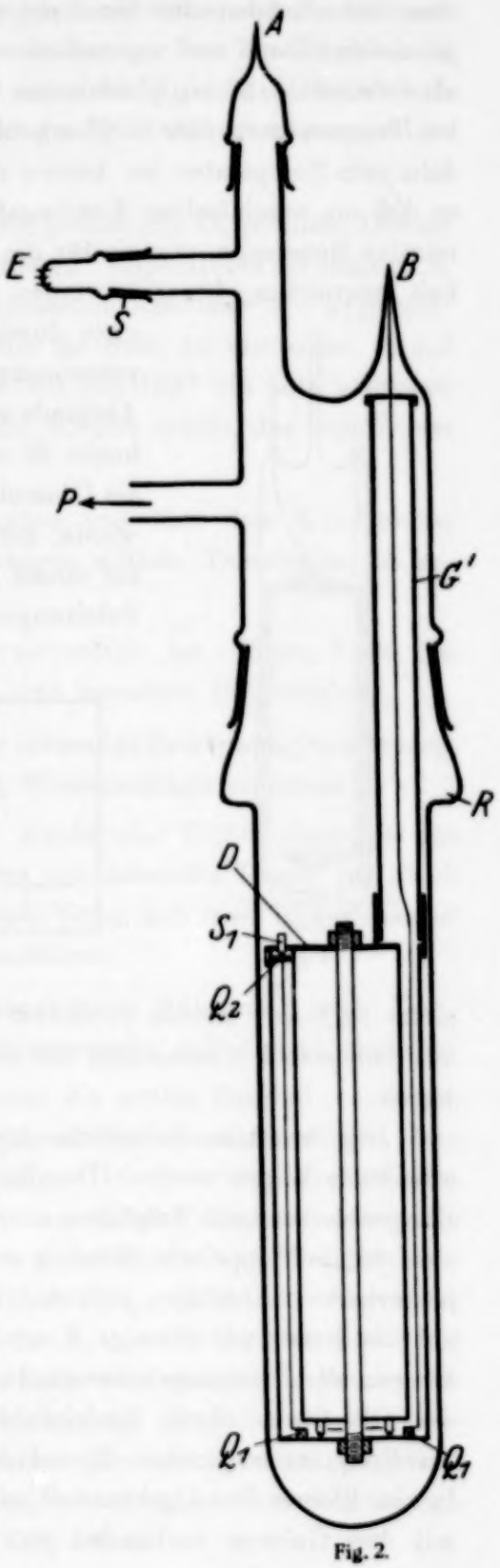


Fig. 2.

* Angefertigt von Herrn Schrickel, Techniker an der Physik.-Techn. Reichsanstalt.

über dem Kondensator bis dicht unter dem Schliff in einem elektrisch geheizten Ölbade und war außerdem mit Glaswolle ausgefüllt; ferner war als Schutzrohr G' ein platiniertes Glasrohr eingesetzt. Trotzdem traten bei Temperaturen über 100° erhebliche Konvektionsströme auf, die eine definierte Temperatur im Innern des Kondensators unmöglich machten, so daß ein vereinfachter Kondensator gebaut werden mußte, der nur für relative Messungen, wie sie für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ausreichen, benutzt werden konnte. Er bestand (s. Fig. 3) aus zwei durch die Glasplättchen J_1 und J_2 isoliert zusammengeschraubten Messingzylindern in einem Abstande von 0,5 mm. Unten wurde eine Messinghaube M aufgesetzt. Dieser Apparat wurde in ein Glasrohr eingesetzt, das unten abgeschmolzen wurde, der Apparat nach unten gedrückt, bis er auf einem Polster aus Glaswolle aufsaß, und die Zuleitungen eingeschmolzen. Auf das Thermo-

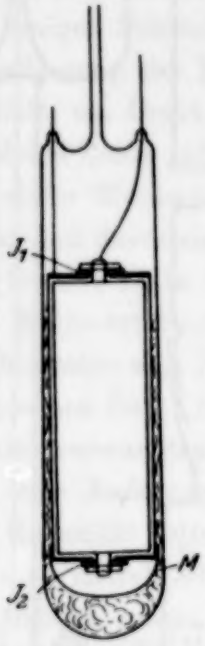


Fig. 3.

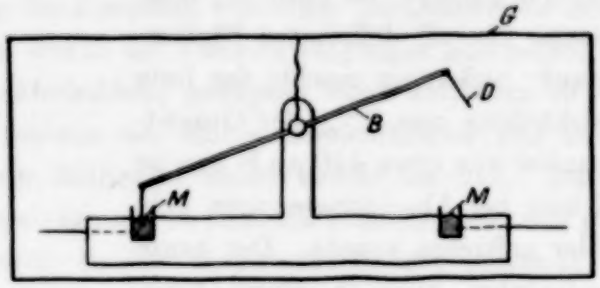


Fig. 4

meter im Innern konnte verzichtet werden, nachdem durch die Messungen mit dem ersten Kondensator die nötigen Erfahrungen gesammelt worden waren.

Die benutzte Substitutionsmethode setzte eine absolut konstant arbeitende Wippe voraus. Da eine gewöhnliche Quecksilberwippe infolge Hängenbleibens von Tröpfchen zunächst ganz unbrauchbar erschien, wurde eine stabile Wippe aus Messing mit platinierten und aufeinander genau justierbaren Anschlägen gebaut. Trotz aller Sorgfalt war es unmöglich, auf die Dauer zuverlässige Kontakte zu erhalten. Die kleinen Schwankungen der Übergangswiderstände, zum Teil eine Folge der Zerstörung der Oberfläche durch Funkenbildung, ergaben merkliche Änderungen der Frequenz im Kreise. Es wurde daher eine kleine Hg-Wippe (Fig. 4) in ein kleines Metallgehäuse G so eingebaut, daß die Brücke B leitend mit dem Gehäuse verbunden war. Die Hg-Näpfe waren durch dünn-

wandige Metallzylinder *M* möglichst gegen die Brücke und das Gehäuse abgedeckt, so daß nur eine Kapazitätsänderung des Tauchdrahtes *D* infolge Hängenbleibens von Tröpfchen gegen das Hg in den Näpfen auftreten konnte. Wählte man den Draht genügend dünn, so waren diese Änderungen unmerklich klein.

Als Temperaturbad wurde zuerst ein großes mit Öl gefülltes Dewargefäß benutzt; doch erwies es sich bei höheren Temperaturen als unmöglich, ohne sehr starkes Rühren, das die mechanische Konstanz der Apparatur gestört hätte, jegliches Temperaturgefälle im Bade zu vermeiden, so daß zur Erzeugung der Temperaturen von 100 und 184° ein hart gelötetes, kupfernes Siedegefäß mit Rückflußkühler benutzt wurde, das mit Wasser bzw. Anilin beschickt wurde.

Die Gleichheit der Temperatur neben und über dem Kondensator war durch besondere Temperaturmessungen mittels Thermoelement gewährleistet.

Zur Kompensation etwaiger Wärmeverluste am offenen Ende des Raumes konstanter Temperatur diente eine besondere Heizwicklung.

Um die übrige Apparatur vor einer störenden Erwärmung zu schützen, waren Siedegefäß und Heizflamme mit Wassermänteln umgeben.

Zum Auspumpen der Apparatur wurde eine Diffusionspumpe aus Stahl verwandt; so konnte die Apparatur von störenden Gasen, vor allem Wasserdampf völlig befreit werden, ebenso ließen sich rasch hintereinander Messungen mit verschiedenen Gasen ausführen.

Zur Druckmessung dienten ein abgekürztes Manometer nach Mac-Leod und ein U-förmiges Quecksilbermanometer mit Spiegelglasskale.

Auf die Trocknung der Gase wurde die größte Sorgfalt verwandt, genügt doch schon $^1/_{100}$% Wasserdampf, um bei einem dipolfreien Gase ein Moment von $0{,}02 \cdot 10^{-18}$ vorzutäuschen. Die Gase wurden mit Chlorcalcium vorgetrocknet und strömten dann äußerst langsam durch ein Rohr mit reinstem P_2O_5 von Merck. Zur Sicherheit standen die Gase in den Gasometern tagelang ebenfalls über P_2O_5. Obwohl die Gasometer immer von neuem gefüllt wurden, war das P_2O_5 nach Monaten auch nicht spurenweise glasig geworden. Kohlensäure wurde aus einer Bombe entnommen. Die noch vorhandene Verunreinigung durch Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxyd wurde durch besondere Analysen zu insgesamt 0,3% bestimmt und bei der Absolutbestimmung von $\varepsilon - 1$ berücksichtigt. Luft wurde durch festes Ätzkali von CO_2 befreit.

4. Eichung der Apparatur. Um einen absoluten Wert der Dielektrizitätskonstante zu erhalten, mußte man die Kapazität des Kondensators und der Zuleitungen besonders bestimmen.

Die Eichung des Gaskondensators erfolgte vor und nach jeder Meßreihe in der Apparatur, zu diesem Zwecke befanden sich bei 1, 2, 3 und 4 Quecksilbernäpfe (Fig. 5). Durch Überbrücken von 3 und 4 wurde der feste Kondensator K kurzgeschlossen.

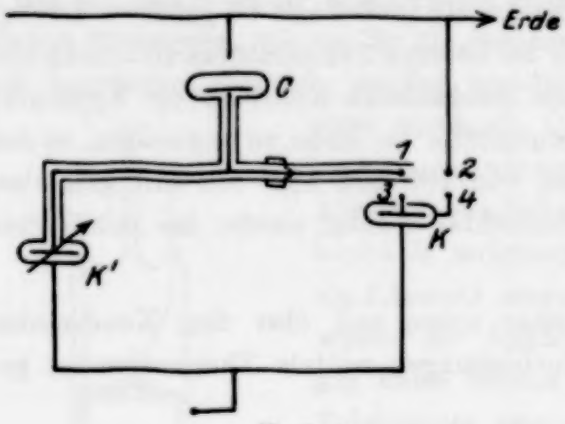


Fig. 5.

Dann wurden einmal K' und C in Serie geschaltet und eine bestimmte Schwebungsfrequenz eingestellt, entsprechend einer Kondensatorstellung K_1'. Dann wurde C durch Überbrücken von 1 und 2 kurzgeschlossen und K' variiert, bis der alte Schwebungston auftrat, d. h. die ursprüngliche Gesamtkapazität erreicht war. Die neue Kondensatorstellung möge mit K_2' bezeichnet werden. Es gilt dann die Gleichung:

$$\frac{1}{K_2'} = \frac{1}{C + c_x} + \frac{1}{K_1'},$$

wo c_x die Kapazität des Verbindungsdrahtes vom Gaskondensator, gerechnet von der Einschmelzstelle im Glasapparat bis zum Drehkondensator und bis zum Hg-Napf 1, bedeutet. Die Kapazität des äußeren Systems von K und K', sowie die der zugehörigen Leitungen gegen Erde ist in beiden Fällen dieselbe parallel geschaltete Kapazität, fällt also heraus. Somit ergibt sich:

$$C + c_x = \frac{K_1' \cdot K_2'}{K_1' - K_2'} = C_{\text{Eich}}. \qquad (2)$$

Da sämtliche in Frage kommenden Drähte in zylindrischen Röhren von gleichem Querschnitt geführt wurden, ließ sich c_x zu 11,6 $\mu\mu$F mit einer Unsicherheit von höchstens 2 $\mu\mu$F oder 0,5 % der Gesamtkapazität bestimmen.

$\varepsilon - 1$ errechnet sich aus der Gleichung

$$\varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0},$$

wo C_0 diejenige Kapazität des Kondensators bedeutet, welche allein durch das Einlassen der Gase geändert wird. Es ist also von C_{Eich} c_x sowie

der Kapazitätsbeitrag c_y der Quarzplättchen abzuziehen, so daß man als endgültige Formel für die Absolutmessung aus (1) und (2) erhält

$$\varepsilon - 1 = - \frac{[C_{\text{Eich}}]^2}{[K + K' + {}^1/_2 \Delta K']^2} \cdot \frac{\Delta K'}{[C_{\text{Eich}} - c_x - c_y]}; \qquad (3)$$

Der Fehler in der Bestimmung des Absolutwertes, herrührend von der Unsicherheit in c_x, beträgt höchstens 0,5%; dazu kommt die Unsicherheit im Werte des Glimmerkondensators, der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf $2\,{}^0/_{00}$ geeicht wurde; der Meßfehler in ΔC beträgt $1\,{}^0/_{00}$, die Fehler bei der Temperatur- und Druckmessung liegen weit unter dem Promille, so daß der Gesamtfehler bei der Absolutbestimmung auf höchstens 1,2% anzusetzen ist.

5. Gang der Messung. Zu den ersten Messungen wurde der Kondensator Nr. 1 mit eingebautem Thermometer verwandt. Zunächst wurde die Konstanz der Apparatur kontrolliert, indem das Gaskondensatorsystem mit dem Standardkondensator durch wiederholte Substitution verglichen wurde. Meist zeigten beide Systeme gegeneinander einen regelmäßigen Frequenzgang von 1 bis 2 Milliontel pro Minute, so daß der Drehkondensator dauernd nachgestellt werden mußte. War so der Gang des Drehkondensators als Funktion der Zeit bekannt, so wurde in dem annähernd evakuierten Gaskondensator das Gas bis zu einem Druck von etwa einer Atmosphäre eingelassen und der Drehkondensator so lange geändert, bis die alte Frequenz auftrat, und dann wieder der Gang des Kondensators aufgenommen. War dieser konstant geworden, so wurde das Gas abgepumpt und das Verfahren wiederholt. So wurden bei einer bestimmten Temperatur 6 bis 8 Messungen Vakuum–Druck–Vakuum usw. ausgeführt.

Es zeigte sich zunächst, daß beim Einströmen der Gase im Kondensator eine Temperaturzunahme, bzw. beim Abpumpen eine Temperaturabnahme eintrat. Nachdem zur Vermeidung dieser Fehlerquelle der innerste Zylinder mit Glas ausgefüllt worden war und die Gase nur langsam ein- und ausströmten, gingen die Temperaturänderungen auf einige Zehntelgrade zurück, so daß etwa 8 Minuten nach Änderung des Gasdruckes Temperaturkonstanz eingetreten war.

Mit Berücksichtigung des obenerwähnten Ganges ließen sich $\Delta k'$ und damit $\varepsilon - 1$ so genau bestimmen, daß die einzelnen Messungen vom Mittelwert um 2, vereinzelt bis zu $4\,{}^0/_{00}$ abwichen, so daß sich für den wahrscheinlichsten Wert ein Fehler von 1 bis $2\,{}^0/_{00}$ ergab. Wenn man die Vorgänge beim Ein- und Ausströmen nicht genau verfolgt oder etwa nur

die Werte beim Einlassen des Gases bzw. nur beim Abpumpen berücksichtigt, womöglich zu einem willkürlichen Zeitpunkt mißt, können erhebliche systematische Fehler auftreten. Vielleicht liegt hierin mit eine Erklärung für die abweichenden Resultate früherer Autoren.

Sämtliche Messungen außer der Absolutmessung wurden mit dem Kondensator Nr. 2 ausgeführt. Da immer mehrere Stunden vergingen bis absolute Konstanz der Verhältnisse eingetreten war, und die Messungen selbst infolge der nötigen genauen Bestimmung des Temperaturganges viele Stunden dauerten, konnte an einem Tage $\varepsilon - 1$ immer nur für eine einzige Temperatur bestimmt werden. Da der Kondensator vor und nach jeder Messung geeicht wurde, war das auf die Genauigkeit der Messungen ohne Einfluß. Alle Messungen wurden auf die normale Dichte ϱ_0 bei 0^0 und 760 mm umgerechnet, wobei Luft als ideales Gas betrachtet wurde, während bei Kohlensäure die von Planck in seiner Thermodynamik angegebene Zustandsgleichung von Clausius benutzt wurde. Die Abweichungen von der idealen Gasgleichung betragen schon bei 100^0 4‰, und zwar in dem Sinne, daß bei Verwendung der idealen Gasgleichung, falls das Molekül keinen Dipol besitzt, ein Momentbetrag von $0{,}07 \cdot 10^{-18}$ vorgetäuscht wird.

6. Ergebnisse der Messungen. Die mit allen Korrektionen versehenen Absolutwerte von $\varepsilon - 1$ betragen für Kohlensäure: $\varepsilon - 1 = 987 \pm 12 \cdot 10^{-6}$; für Luft: $\varepsilon - 1 = 582 \pm 7 \cdot 10^{-6}$.

Zum Vergleich sind in der Tabelle 2 diese Werte mit denen einiger anderer Autoren zusammengestellt. In der letzten Spalte stehen die aus den Dispersionsformeln * extrapolierten Werte von $n^2 - 1$.

Tabelle 2. Werte für $\varepsilon - 1 \cdot 10^6$.

Gas	Boltzmann	Rohmann**	Pohrt***	Fritts****	Zahn†	Stuart	$n^2 - 1$
CO_2	946	989	994	948	(972)	987	975
Luft	590	580	586	540	572	582	576
Verhältnis d. beid. Werte	1,605	1,705	1,696	1,755	(1,700)	1,696	1,693

Besonderes Vertrauen verdienen wohl die Werte von Pohrt, der mit einer sehr exakten Elektrometermethode gearbeitet hat. Die Unter-

* O. Fuchs, l. c., und bei Luft die Formel von J. Koch, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. 8, Nr. 20, S. 25, 1912.

** H. Rohmann, Diss. Straßburg, 1910.

*** G. Pohrt, Ann. d. Phys. 42, 569, 1913.

**** E. Fritts, Phys. Rev. 23, 345, 1924.

† C. T. Zahn, l. c.

schiede in den Werten für die Dielektrizitätskonstante und für das Quadrat des extrapolierten Brechungsindex liegen durchaus innerhalb der Meßfehler. Die Werte von Fritts sind zweifellos mit Fehlern behaftet (vgl. die Anmerkung bei Zahn, Phys. Rev. 24, 409, 1924) und sollen daher nicht berücksichtigt werden. Bei den neueren Messungen stimmt das Verhältnis der $\varepsilon - 1$-Werte von CO_2 und Luft mit dem der $n^2 - 1$-Werte auf wenige Promill überein, so daß man daraus als obere Grenze für ein eventuell vorhandenes Moment den Wert $0{,}03 \cdot 10^{-18}$ angeben kann. Für ein Moment der bisher angegebenen Größe von $0{,}15 \cdot 10^{-18}$ ist jedenfalls

Tabelle 3. Kohlensäure.

	Temperatur	$\varepsilon - 1 \cdot 10^6$ gemessen	$\varepsilon - 1 \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot 10^6$ nach idealer Gasgleichung	$\varepsilon - 1 \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot 10^6$ nach Zustandsgleichung	$D \cdot 10^{21}$
1. Meßreihe	$-13{,}6^0$	1035	983	982	0,773
	2,0	980	987	987	0,824
	13,3	942	988	988	0,859
	28,3	890	983	984	0,900
	99,2	721	983	987	1,115
2. Meßreihe	183,0	$588 \pm 1{,}5$	982	$988 \pm 2{,}5$	1,367
	16,4	$931 \pm 1{,}5$	987	$987 \pm 1{,}5$	0,867
	100,0	$720 \pm 0{,}7_5$	984	988 ± 1	1,119
	183,0	$586{,}5 \pm 1$	980	986 ± 2	1,365

Luft.

1. Meßreihe			2. Meßreihe		
Temperatur	$\varepsilon - 1 \cdot 10^6$ gemessen	$\varepsilon - 1 \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot 10^6$	Temperatur	$\varepsilon - 1 \cdot 10^6$ gemessen	$\varepsilon - 1 \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot 10^6$
$18{,}0^0$	$546 \pm 0{,}5$	$582 \pm 0{,}5$	$19{,}3^0$	544 ± 1	582 ± 1
183,9	353 ± 1	$590 \pm 1{,}5$	100,2	428 ± 1	$585 \pm 1{,}5$
			183,9	$352 \pm 1_{,2}$	588 ± 2

Vergleichsmessung von Luft und Kohlensäure.

Temperatur	$\varepsilon - 1 \cdot \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot 10^6$		Verhältnis der beiden Werte
	CO_2	Luft	
19,6	987 ± 1	580 ± 1	1,702
etwa 178 *	987 ± 2	$587 \pm 1{,}5$	1,683
183,0	989 ± 2		

* Die Temperatur war bei diesem Versuch nicht genügend definiert, so daß nur das Verhältnis der beiden Werte betrachtet werden darf.

kein Platz vorhanden, da in diesem Falle das Verhältnis der $\varepsilon - 1$-Werte um 6,5 % größer sein müßte als das der optischen Werte.

Die Resultate über die Temperaturabhängigkeit von Kohlensäure und Luft sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, und zwar stehen bei den Werten für Kohlensäure in der ersten Spalte die auf 760 mm umgerechneten gemessenen Werte, in der zweiten und dritten die mit der idealen Gasgleichung bzw. mit der Zustandsgleichung nach Clausius auf die Dichte ϱ_0 bei 0° und 760 mm reduzierten Werte von $\varepsilon - 1 \cdot 10^6$ und in der vierten Spalte der Wert für den Debyeschen Ausdruck

$$D = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{m}{\varrho} \cdot T.$$

Die Werte der ersten Meßreihe bei Kohlensäure sind mit dem Kondensator Nr. 1 gewonnen und sollen mehr zur Orientierung dienen; die endgültigen Werte der zweiten Reihe, sowie sämtliche anderen Werte sind mit dem Kondensator Nr. 2 gewonnen, machen also nur Anspruch auf relative Genauigkeit. Die Korrektion für die Zuleitungen wurde der besseren Übersicht wegen bei den Messungen mit dem Kondensator Nr. 2 so gewählt, daß der Wert $\varepsilon - 1$ bei Zimmertemperatur gleich dem ursprünglichen Absolutwert wurde.

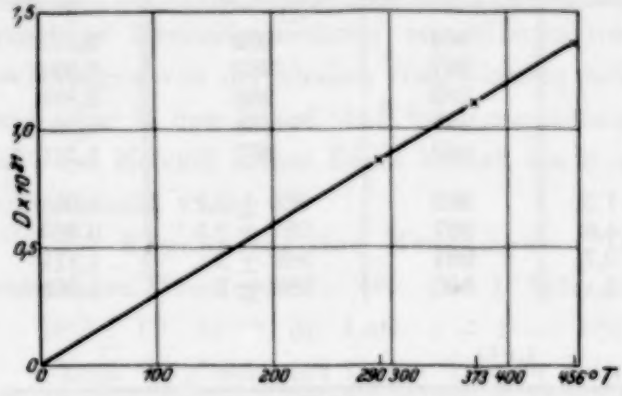


Fig. 6.

Trägt man für die genauen Werte der zweiten Meßreihe den Debyeschen Ausdruck D als Funktion der Zeit auf, siehe Fig. 6, so erhält man eine gerade Linie mit einem ganz kleinen negativen Ordinatenabschnitt, der innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Daraus berechnet sich als wahrscheinlichster Wert für das elektrische Moment der Kohlensäure der Wert 0.

Der äußerste mit den Messungen noch verträgliche Wert ist $0{,}02 \cdot 10^{-18} \cdot \mathrm{cm}^{5/2} \cdot \mathrm{g}^{1/2} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$, also so klein, daß wir wohl mit Sicherheit sagen dürfen, das Kohlensäuremolekül besitzt kein elektrisches Moment. Dieses Resultat stimmt mit den Angaben von Zahn überein; auf die Abweichungen von den v. Braunmühlschen Messungen wird später eingegangen werden.

Aus den Messungen an Luft ergibt sich die sehr überraschende Tatsache, daß der der Molekularpolarisation proportionale Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho} \cdot \varrho_0$ keine Konstante ist, sondern mit wachsender Temperatur um einen kleinen Betrag wächst. In Übereinstimmung damit zeigen die Vergleichsmessungen an CO_2 und Luft zwischen 0^0 und 183^0 eine Abnahme des Verhältnisses der $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho} \cdot \varrho_0$-Werte bei CO_2 und Luft um etwa 1,1 %. Der Effekt ist also nur klein, aber jedenfalls außerhalb der Meßfehler, und läßt sich durch keinen störenden Nebeneffekt erklären. Als solcher könnte beginnende Leitfähigkeit des Isolators bei hohen Temperaturen in Frage kommen. Es wurden daher mit einem parallel zum Kondensator eingeschalteten Widerstand von 10^7 Ohm (der Widerstand des Glases bei 180^0 beträgt immer noch einige 10^8 Ohm, ist also wesentlich kleiner) besondere Versuche gemacht, die zu demselben Resultate führten, was ohne weiteres einleuchtet, da der Nebenschluß bei evakuiertem und gasgefülltem Kondensator derselbe ist. Änderungen der Leitfähigkeit beim Einströmen eines getrockneten Gases können natürlich nicht auftreten, so bleibt nur noch die Vermutung, daß Adsorptionsschichten den Effekt verursachen könnten. Es ist aber ohne weiteres einzusehen, daß diese im entgegengesetzten Sinne wirken müßten, da ihre Dicke mit wachsender Temperatur abnimmt; außerdem wissen wir aus K. Wolfs* Untersuchungen über das anomale Verhalten von Wasserdampf, daß eine beim Gaseinlaß sich bildende Wasserschicht höchstens $1 \cdot 10^{-7}$ cm dick sein kann; adsorbierte CO_2- und Luftschichten sind dann sicher nicht stärker, so daß bei dem hier verwandten Kondensator die wahre Kapazität um höchstens $1\,‰$ vergrößert wird.

Eine weitere Stütze für dieses Anwachsen der Molekularpolarisation mit der Temperatur bieten die Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex. Die Angaben der einzelnen Autoren weichen in den absoluten Angaben allerdings stark ab. So findet z. B. Walker** zwischen 0^0 und 100^0 bei CO_2 eine Abnahme von $\frac{n - 1}{\varrho}$ um 0,7 %, bei Luft eine Zunahme von 0,5 %, während Mascart*** bei beiden Gasen eine Abnahme von 1,1 bzw. 2,7 % angibt. Relativ stimmen die Angaben besser, indem nach Walker das Verhältnis der $\frac{n - 1}{\varrho}$-Werte

* K. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 884, 1927.

** G. W. Walker, Phil. Trans. (A) **201**, 435, 1903.

*** Siehe die Zusammenstellung bei Loria, Lichtbrechung in Gasen, S. 35.

bei CO_2 und Luft um 1,2 %, nach Mascart um 1,6 % abnimmt, während hier zwischen 0° und 183° eine Abnahme von 1,3 % im Mittel gefunden wurde.

Vielleicht kann dieser Effekt damit erklärt werden, daß bei steigender Temperatur infolge Zunahme der Rotationsfrequenz und der Kernschwingungsamplituden sich die ersten Anfänge einer Auflockerung des Moleküls bemerkbar machen, und daß damit eine größere Polarisierbarkeit hervorgerufen wird. Man würde dementsprechend im Spektrum eine schwache Rotverschiebung zu erwarten haben. Solche Verschiebungen spielen möglicherweise bei noch ungeklärten Erscheinungen, wie dem Poleffekt, eine Rolle.

Aus der bei Luft gefundenen Anomalie erklärt sich wohl auch das v. Braunmühl, der ausschließlich das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten von Kohlensäure und Sauerstoff als Funktion der Temperatur messend verfolgte, eine Abnahme von CO_2 gegenüber O_2 fand und daraus ein elektrisches Moment von der von ihm angegebenen Größe errechnete.

7. Die Gestalt der Kohlensäuremolekel. Nachdem die vorliegenden Messungen ergeben haben, daß sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ein elektrisches Moment nicht erschließen läßt, muß noch auf eine andere Methode der Bestimmung elektrischer Momente eingegangen werden, die eventuell als Beweis für das Vorhandensein eines Momentes herangezogen werden könnte. Es handelt sich um die Messungen der Elektrostriktion in Gasen von Kliefoth*, aus denen zunächst ein elektrisches Moment von $0{,}20 \cdot 10^{-18}$ errechnet worden war. Es läßt sich aber im Gegenteil, wie im folgenden gezeigt werden soll, das elektrische Moment 0 mit großer Sicherheit ableiten.

Bekanntlich ergeben Elektrostriktionsmessungen die Größe

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

wobei sich γ' aus der Molekularrefraktion

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}N\gamma'$$

berechnen läßt. Für n^2 pflegt man den aus der Dispersionsformel extrapolierten Wert einzusetzen, wobei man bisher mangels einer geeigneten Formel die Stellen anomaler Dispersion im Ultraroten vernachlässigen mußte. Solange das Dipolglied gleich oder größer als das optische Glied

* W. Kliefoth, ZS. f. Phys. **39**, 402, 1926.

ist, wird dieser Fehler klein. Sobald aber das Moment wie bei CO_2 sehr klein ist, wird der Fehler von der Größe des zu bestimmenden Dipolgliedes, so daß die Methode ohne Berücksichtigung der ultraroten Absorptionsbanden zu ganz falschen Resultaten führt. Kliefoth hat nach der alten Methode ein Moment von der Größe $0{,}2 \cdot 10^{-18}$ berechnet, wobei ein bestimmter Wert für das extrapolierte n^2 leider nicht angegeben wird, doch geben die alten Dispersionsformeln von Cuthbertson und Koch für $n^2 - 1$ den Wert $884{,}5 \cdot 10^{-6}$, während die Fuchssche Formel $976 \cdot 10^{-6}$ ergibt, so daß wir als Differenz gerade die Größe des Dipolgliedes für das Moment von $0{,}2 \cdot 10^{-18}$ erhalten. Berücksichtigen wir also die Ultrarotabsorption, so wird das Dipolglied gleich 0.

Auch wenn, wie im Falle größerer Momente, der Fehler bei der Extrapolation vernachlässigt werden darf, erscheint es als ein Umweg, $\varepsilon - 1$ aus den sehr schwierigen Elektrostriktionsmessungen zu bestimmen, anstatt aus direkten Messungen der Dielektrizitätskonstanten, die sich bei einiger Sorgfalt viel einfacher und genauer durchführen lassen.

In diesem Zusammenhang bleibt noch eine eigentümliche Erscheinung bei Elektrostriktionsmessungen zu besprechen. Sämtliche untersuchten Gase, auch bestimmt dipolfreie, wie O_2, N_2 und Luft, zeigen bei höheren Feldstärken eine viel zu große Elektrostriktion *, die sich nur durch eine ganz außerordentliche Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feldstärke erklären läßt. So müßte nach Kliefoth bei CO_2 $\varepsilon = \varepsilon_0 + 1{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot E^2$ und bei Luft $\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}513 \cdot 10^{-6} \cdot E^2$ (E in CGS-Einheiten) sein. Auch bei den Untersuchungen von Frivold **, der nur bei niedrigeren Feldern gemessen hat, lassen sich die ersten Anfänge dieser Abweichung nachweisen.

Ein solcher Effekt ist aber, wie Theorie *** und Erfahrung übereinstimmend lehren, unmöglich. Die Theorie des Kerreffekts sowie die der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten vom elektrischen Felde ergeben Effekte, die um viele Größenordnungen kleiner sind, und in Übereinstimmung damit zeigen die Messungen am Kerreffekt von Szivessy **** und Hansen †, daß die Abhängigkeit des Brechungsindex bei den genannten Gasen um sieben bis acht Größenordnungen kleiner ist als die

---

* Zur Momentberechnung wurden bei CO_2 von Kliefoth nur die Werte bei kleinen Feldern benutzt, wo die Abweichung noch nicht merklich ist.

** O. E. Frivold, Phys. ZS. **24**, 82, 1923.

*** S. z. B. P. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 768 ff.

**** G. Szivessy, ZS. f. Phys. **26**, 323, 1924.

† E. Hansen, Diss. Karlsruhe, 1912.

aus den Elektrostriktionsmessungen erschlossene. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Felde ist der Theorie nach bei Luft und Kohlensäure bei den experimentell möglichen Feldern unmeßbar klein; daß die Theorie mindestens angenähert gültig ist, konnte Herweg* durch seine Untersuchungen am flüssigen Äther nachweisen.

Da die Theorie der Elektrostriktion einwandfrei** zu sein scheint, dürfte die Ursache der Erscheinung wohl in einem störenden Nebeneffekt zu suchen sein. Eine Erklärung der Sache wäre jedenfalls sehr wünschenswert.

Damit kann, soweit es sich um elektrische Messungen handelt, die gestreckte Gestalt der Kohlensäuremolekel als gesichert angesehen werden.

Bei der Frage nach der Gestalt spielt ferner die Untersuchung des ultraroten Spektrums eine besondere Bedeutung. Bekanntlich sind auf Grund dieses Spektrums Cl. Schaefer und B. Philipps***, sowie Dennison**** für das gewinkelte Modell eingetreten, während A. Eucken† und Barker†† zeigten, daß auch das gestreckte Modell mit dem experimentellen Befunde vereinbar ist. Eine Entscheidung zwischen beiden Auffassungen kann vor allem aus dem Intensitätsverhältnis der bekannten drei Absoptionsbanden bei 2,7, 4,25 und 14,7 μ hergeleitet werden. Es müssen nämlich den drei optisch möglichen Grundfrequenzen des gewinkelten Modells drei ultrarote Banden von einigermaßen vergleichbarer Intensität entsprechen, unter denen die Bande bei 2,72 μ, da sie der optisch wirksamsten Schwingung des C-Atoms gegen die beiden O-Atome entspricht, die stärkste sein müßte. Bei der gestreckten Gestalt dagegen wird die eine Schwingung, es handelt sich um die symmetrische Schwingung der beiden O-Atome gegen das C-Atom, optisch inaktiv, kann also nicht

---

* J. Herweg und W. Pötzsch, ZS. f. Phys. 8, 1, 1922.

** Daß bei der Elektrostriktion oder beim Kerreffekt eine in der Theorie nicht berücksichtigte Anisotropie der Bindung eine Rolle spielt, ist wohl ausgeschlossen. Es läßt sich nämlich aus der Größe $\gamma = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{3}{4\pi \cdot N_0}$, die das im Felde 1 im Molekül induzierte elektrische Moment mißt, leicht abschätzen, daß die Verschiebungen der elektrisch geladenen Teilchen im Molekül noch bei Feldern von 100 CGS. von der Größe 10^{-12} cm sind. Daß die Konstante der quasielastischen Bindung sich auf so kleinen Strecken beträchtlich ändert, ist kaum denkbar.

*** l. c.

**** Phil. Mag. **7**, 1195, 1926.

† l. c.

†† Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

direkt beobachtet werden. Nur mit der Grundschwingung bei 4,25 μ zusammen ergibt sie nach Eucken die Kombinationsschwingung bei 2,72 μ, die natürlich wesentlich schwächer als die Frequenzen bei 4,25 und 14,7 μ sein muß. Nun sind die genannten drei Frequenzen gegenüber allen anderen Banden von so überragender Intensität, daß man zu der Annahme gedrängt wird, diese drei Schwingungen als Grundfrequenzen des gewinkelten Modells und alle übrigen als Kombinationsschwingungen anzusehen. Quantitative Messungen des Intensitätsverhältnisses scheinen nicht vorzuliegen. Es ist aber möglich, wie K. L. Wolf* gezeigt hat, auf einem indirekten Wege, nämlich aus der von Fuchs** berechneten Dispersionskurve, die relativen Intensitäten der drei Absorptionsbanden zu erhalten, da ja der Grad der anomalen Dispersion ein Maß für die selektive Absorption ist. Aus der Dispersionskurve*** (siehe Fig. 7) sieht

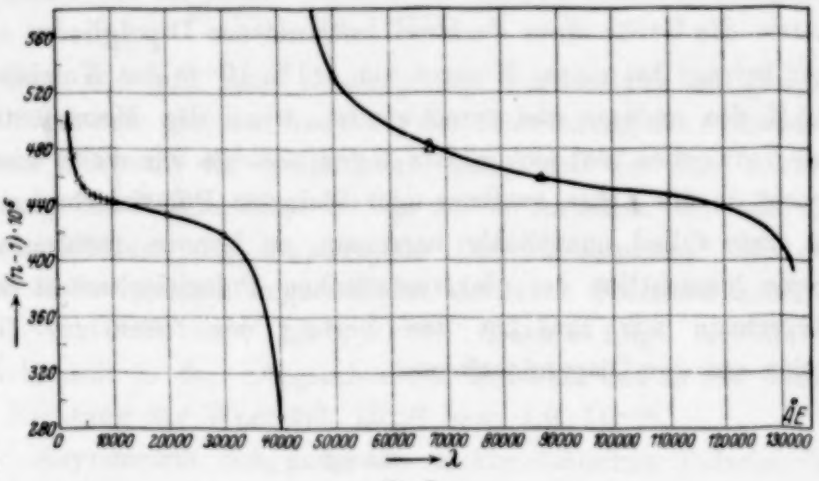


Fig. 7.

man, daß bei 2,72 μ so gut wie keine Anomalie auftritt. Dementsprechend ist in der Dispersionsformel das betreffende Glied so klein, daß es selbst bei 2 und 3 μ, also dicht bei der Eigenfrequenz, vernachlässigt werden darf. Es folgt also notwendig, daß die Bande 2,72 μ trotz ihrer relativen Stärke gegenüber den schwachen ultraroten Banden eine größenordnungsmäßig kleinere Intensität besitzt, als die Banden bei 4,7 und 14,7 μ, so daß das gewinkelte Modell auch hier aufgegeben werden muß.

Die Messungen über den Verlauf der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen führen auf den Wert 4,96, wie er einem gestreckten Molekül

* l. c.

** E. Donath, l. c.

*** Die Kurve wurde mir von Herrn Wolf freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

zukommt*. Ebenso ergeben röntgenographische Untersuchungen, daß bei der festen Kohlensäure das Molekül gestreckt ist. Daß es beim Übergang in den Gaszustand eingeknickt werden wird, ist schwer vorstellbar**.

Bestimmungen von Trägheitsmomenten aus den ultraroten Banden oder aus der Zerlegung der chemischen Konstanten sind mit großen Unsicherheiten behaftet und daher für eine entscheidende Prüfung des Modells an der Erfahrung ungeeignet.

Man könnte noch daran denken, aus einer Kombination der Theorie der molekularen Lichtzerstreuung und des Kerreffekts den Bau des CO_2-Moleküls zu erschließen, indem man die aus der Depolarisation bestimmte Anisotropie in die Formel für den Kerreffekt einsetzt. Bekanntlich gehen in die Formel*** für die elektrische Doppelbrechung zwei Glieder ein, eins herrührend von der Asymmetrie der optischen und der elektrostatischen Polarisierbarkeit, und ein zweites Glied, in das neben dieser Asymmetrie die Größe eines eventuell vorhandenen Dipolgliedes eingeht, und zwar beträgt bei einem Moment von $0{,}15 \cdot 10^{-18}$ das Kombinationsglied 15 % des anderen und verschwindet, wenn das Moment 0 wird. Über das Vorzeichen läßt sich nichts sagen, solange wir nicht wissen, ob das Moment in die Achse größter oder kleinster Polarisierbarkeit fällt. Um das erste Glied quantitativ berechnen zu können, müssen wir die Anisotropie hinsichtlich der elektrostatischen Polarisierbarkeit kennen. Dazu berechnen wir zunächst den Beitrag der Ionen zur Gesamtpolarisation aus der Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$$

* Anmerkung bei der Korrektur: Als diese Arbeit schon im Druck war, erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit von Mac Crea, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 890, 1927, in der nachgewiesen wird, daß bei höheren Temperaturen die beobachteten spezifischen Wärmen weit besser mit den auf Grund des gewinkelten Modells berechneten Werten übereinstimmen (nach den diesbezüglichen Rechnungen von Eucken ist übrigens eher das Umgekehrte der Fall). Um nun mit den Erfahrungen bei tiefer Temperatur im Einklang zu bleiben, schlägt Mac Crea folgende Hypothese vor: „Bei tiefen Temperaturen soll das Molekül gestreckt sein; sobald aber bei höheren Temperaturen die Schwingung bei 14,7 μ (Schwingung des C-Atoms senkrecht zur Verbindungslinie der O-Atome) angeregt wird, soll das Molekül gewinkelte Gestalt annehmen." Doch scheint damit an Stelle der eventuell vorhandenen alten Schwierigkeit nur eine neue zu treten, indem nicht recht einzusehen ist, wie ein symmetrisches Molekül ohne Einwirkung äußerer Kräfte in ein Unsymmetrisches übergehen kann.

** Eine erschöpfende Diskussion der vorgenannten Untersuchungen findet sich bei A. Eucken, l. c.

*** Vgl. P. Debye, Handb. d. Rad., l. c.

und der modifizierten Lorenz-Lorentzschen Gleichung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\gamma'.$$

Dabei ist $C_i = \frac{e^2 . N . p_i}{\pi . m}$, wo p_i die Übergangswahrscheinlichkeit, e die elektrische Ladung, m die Masse des Ions und N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bedeutet; γ' ist die mittlere Polarisierbarkeit oder das im Molekül im elektrischen Felde Eins induzierte mittlere Moment. Die Polarisierbarkeit γ' setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der Elektronen und Ionen zusammen, so daß man für $\lambda = \infty$ schreiben kann

$$\gamma' = \sum \gamma_i' = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - 4\pi N}$$

oder

$$\gamma_i' = \frac{C_i}{4\pi N \nu_i^2} = \frac{e^2 . \gamma_i}{4\pi^2 . m \nu_i^2}.$$

Ordnen wir nun nach Eucken (die Verwendung des gewinkelten Modells führt zum gleichen Resultat) der Schwingung des C-Atoms gegen die beiden O-Atome die Wellenlänge 4,25 μ und der dazu senkrechten Schwingung die Wellenlänge 14,7 μ zu, so erhalten wir aus den zugehörigen Gliedern der Fuchsschen Dispersionsformel* für die den einzelnen Schwingungen zugeordneten mittleren Polarisierbarkeiten die Werte $1{,}43 . 10^{-25}$ bzw. $1{,}26 . 10^{-25}$. Daraus folgt für die Ionenpolarisierbarkeit in der Längsachse des Moleküls und in der dazu senkrechten Richtung der Wert $4{,}3 . 10^{-25}$ bzw. $1{,}9 . 10^{-25}$.

Die Asymmetrie der gesamten elektrostatischen Polarisierbarkeit läßt sich erst angeben, wenn man weiß, ob die maximale optische Polarisierbarkeit in die Längsachse des Moleküls (was wahrscheinlicher ist) oder in die dazu senkrechte Richtung fällt. Man erhält daher für die Kerrkonstante $K_e = \frac{n_p - n_0}{E^2}$ zwei Werte. Aus dem von Strutt** gemessenen Depolarisationsgrad von 0,080 ergibt sich, falls das Moment 0 ist, für die Kerrkonstante im ersten Falle $K_e = 1{,}39 . 10^{-15}$ und im zweiten Falle $K_e = 1{,}64 . 10^{-15}$, während Szivessy*** $1{,}41 . 10^{-15}$ gefunden hat.

---

* Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß in der Fuchsschen Dispersionsformel die für die Übergangswahrscheinlichkeiten angegebenen Werte, solange die Ladung der schwingenden Ionen nicht bekannt ist, nur als relativ richtig anzusehen sind.

** H. A. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **94**, 453, 1928.

*** G. Szivessy, l. c.

Es muß aber hinzugefügt werden, daß gerade im Falle der Kohlensäure die von anderen Autoren angegebenen Werte für die Depolarisation von diesem Struttschen Wert stark abweichen, so findet R. Gans* 0,073, während Cabannes und Granier** 0,098, und neuerdings Ramakrishna Rao*** 0,097 angeben. Die Frage nach dem Moment kann also an dieser Stelle vorläufig nicht entschieden werden.

Dagegen ließe sich, sobald ein gesicherter Wert für den Depolarisationsgrad vorliegt, unter der Annahme, daß das Moment 0 ist, die Richtung der größten Polarisierbarkeit im Molekül angeben. Damit hätte man einen weiteren Anhaltspunkt für die Frage, wieweit im Molekül die Elektronen an einzelne Atome gebunden sind.

Zusammenfassend können wir sagen, es sind alle maßgebenden Versuche eindeutig im Sinne des gestreckten Moleküls ausgefallen, und das übrige experimentelle Material läßt sich nach dem heutigen Stande unseres Wissens ohne Härten ebenfalls im Sinne desselben Modells deuten, so daß die stabförmige Gestalt als endgültig gesichert angesehen werden darf.

Zusammenfassung.

Es wurde die Temperaturabhängigkeit von Kohlensäure und Luft zwischen 0^0 und 180^0 mit einer Genauigkeit von $2\,‰$ in $\varepsilon - 1$ gemessen. Dabei ergab sich für das elektrische Moment der Kohlensäure der Wert 0. Ferner zeigte sich bei Luft eine geringe Zunahme der Molekularpolarisation mit der Temperatur, die nach sonst vorliegenden Versuchen ihr Analogon in einem entsprechenden Anstieg der Molekularrefraktion zu haben scheint.

Aus dem Nichtvorhandensein eines elektrischen Moments folgt, daß im Kohlensäuremolekül die drei Atome auf einer Geraden liegen, und es wird gezeigt, daß dieses Ergebnis auch aus Elektrostriktionsmessungen sowie aus anderen Versuchen folgt.

Herrn Prof. Gans möchte ich auch an dieser Stelle für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für die weitgehendste Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst danken.

Ein Teil der verwandten Apparate wurde uns durch die Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür hier noch besonders gedankt sei.

Königsberg i. Pr., II. Physikal. Institut, Januar 1928.

---

* R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 110, 1921.

** J. Cabannes und J. Granier, Journ. de phys. **4**, 429, 1923.

*** Ramakrishna Rao, Indian Journ. Phys. **2**, 61, 1927.

Über die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen*.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928.)

In § 1 wird unter der Annahme von nach einem λ^3-Gesetz verteilten „Ersatzresonatoren" die Dispersion und Absorption der Röntgenstrahlen theoretisch berechnet. — In § 2 wird die sogenannte Totalreflexion der Röntgenstrahlen betrachtet. Es wird durch Anwendung der Fresnelschen Formel gezeigt, daß die Absorption einen merklichen Einfluß auf das Phänomen der Reflexion ausüben muß. Im besonderen bemerkt man, wenn man die Reflexion als Funktion der Wellenlänge betrachtet, diesen Einfluß beim Passieren einer Absorptionskante des reflektierenden Elementes. — In § 3 werden neue Versuche über die Totalreflexion von Röntgenstrahlen beschrieben. Zum Teil wurde hierbei mit spektral zerlegter kontinuierlicher Strahlung gearbeitet und das Verhalten der Totalreflexion an einem Stahlspiegel in der unmittelbaren Umgebung der Fe-K-Kante studiert. — In § 4 werden die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt und besprochen. Sie zeigen einen deutlichen Einfluß sowohl der Dispersion als der Absorption, in Übereinstimmung mit der Theorie. Um auch zahlenmäßig vollständige Übereinstimmung zu bekommen, scheint es jedoch notwendig, die Zahl der Dispersionselektronen in der K-Schale etwa gleich 1,3 statt 2 zu setzen.

§ 1. Die klassische Elektronentheorie erklärt die Dispersion bekanntlich aus der Annahme, daß in der Materie elastisch gebundene Elektronen, „Resonatoren", mit bestimmten Eigenfrequenzen, die durch die einfallende Strahlung zum Mitschwingen gebracht werden, vorhanden sind. In den älteren Betrachtungen, über die Dispersionserscheinungen im Röntgengebiet hat man diesen Resonatoren, in Analogie mit der Behandlungsweise der anomalen Dispersion in der Nähe einer Absorptionslinie im optischen Gebiet, die Frequenzen der Absorptionskanten des betreffenden Elementes zugeteilt. Wie aber von H. A. Kramers** bemerkt wurde, verlangt die Quantentheorie der Dispersion, daß die „Ersatzresonatoren", die z. B. mit der K-Absorptionskante zusammenhängen, kontinuierlich über den Frequenzbereich $\nu = \nu_K$ bis $\nu = \infty$ verteilt werden, und zwar in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Absorption.

In dieser Weise haben Kallmann und Mark*** den Verlauf der Dispersionskurve berechnet, wobei sie eine Verteilung der Resonatoren

* Vorläufige Mitteilungen hierüber sind erschienen in: Nature **120**, 118, 1927; Handelingen van het XXI^e Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres **21**, 114, 1927.

** Vergleiche eine Bemerkung in einer Arbeit von E. Hjalmar, Ann. d. Phys. **79**, 551, 1926.

*** H. Kallmann und H. Mark, Naturwissenschaften **14**, 648, 1926 und Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

proportional ν^{-3} zugrunde legten. Ungefähr gleichzeitig hat Bothe* gezeigt, wie man auch den Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlen aus einer solchen Verteilung der „Ersatzresonatoren" in klassischer Weise berechnen kann. Er gelangt dabei zu Resultaten, die mit der Erfahrung im großen und ganzen übereinstimmen.

Wir werden jetzt in diesem Paragraphen die Resultate der letztgenannten Autoren in etwas anderer Weise ableiten, indem wir den sogenannten „komplexen Brechungsquotienten" ** $n = 1 - \alpha - i\beta$ für Röntgenstrahlen in klassischer Weise unter Zugrundelegung der oben angegebenen Verteilung der Resonatoren berechnen. Zwar wird diese Rechnung nichts wesentlich Neues liefern; sie erscheint uns aber deshalb wertvoll, weil die Resultate durch sie in mehr einheitlicher Form erhalten werden.

Wir betrachten zuerst den einfachen Fall, daß es nur eine einzige Art Resonatoren der Eigenfrequenz ω_0 gibt. Die Masse eines jeden sei m, die Ladung e, der Dämpfungsfaktor k. Wenn der elektrische Vektor E der einfallenden Strahlung durch $Ae^{i\omega t}$ dargestellt werden kann, lautet die Gleichung für die Entfernung u des Elektrons aus der Gleichgewichtslage:

$$\ddot{u} + k\dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e}{m} A e^{i\omega t}. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung findet man u; hieraus folgt die Polarisation P mittels der Formel $P = \sum ue = Nue$; N ist die Zahl der Resonatoren pro Kubikzentimeter. Sodann ergibt die bekannte Formel:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi P}{E} \tag{2}$$

die wohlbekannte Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + k\omega i}. \tag{3}$$

---

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **40**, 653, 1927. Siehe jedoch auch A. H. Compton, Bull. Nat. Res. Counc. **4**, Part 2, Number 20, 1922.

** Bekanntlich entspricht bei dieser Darstellungsweise der reelle Teil $1 - \alpha$ der eigentlichen Dispersion, während der imaginäre Teil mit der Absorption zusammenhängt. Dies leuchtet unmittelbar ein, wenn man den Ausdruck für den elektrischen Vektor E einer in positiver X-Richtung fortschreitenden Welle niederschreibt. Dieser lautet nämlich, wenn für $x = 0$ der Wert $Ae^{i\omega t}$ angesetzt wird:

$$E = Ae^{i\omega\left(t - \frac{x(1-\alpha-i\beta)}{c}\right)} = Ae^{-\frac{\omega\beta x}{c}} e^{i\omega\left(t - \frac{x(1-\alpha)}{c}\right)}$$

woraus erhellt, daß $\frac{2\omega\beta}{c} = \frac{4\pi\beta}{\lambda}$ der gewöhnliche Absorptionskoeffizient (für die Energie) ist.

Bei der Herleitung dieser Formel ist die Rückwirkung benachbarter Resonatoren auf einander* vernachlässigt, was sicher erlaubt ist, wenn n wenig von 1 verschieden ist. Diese Annahme machen wir jetzt ein für allemal.

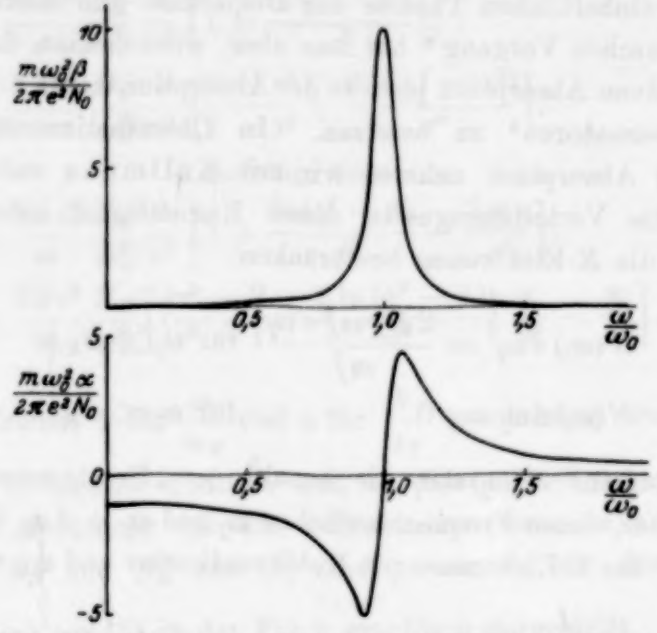


Fig 1. Verlauf der Absorption und Dispersion im Falle einer Absorptionslinie mit Eigenfrequenz ω_0 und Dämpfungsverhältnis $\frac{k}{\omega_0} = 0{,}1$.

Wenn nun weiter angenommen wird, daß mehrere Arten von Resonatoren (ω_j, N_j) vorhanden sind, so läßt sich aus (3) leicht ableiten:

$$n - 1 = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + k\omega i} \tag{4}$$

oder, wenn $n = 1 - \alpha - \beta i$ gesetzt wird:

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2\omega^2}, \tag{5}$$

$$\beta = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j k\omega}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2\omega^2}. \tag{6}$$

---

* Für optische Wellenlängen führt die Berücksichtigung dieses Einflusses (siehe H. A. Lorentz: The Theory of electrons, 2. Auflage, S. 144 und 138, Leipzig 1916), bekanntlich auf die Formel:

$$n^2 - 1 = 1 \Big/ \frac{m}{4\pi Ne^2}(\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega) - \frac{1}{3}.$$

Die Annahmen, die zu der Korrektion $^1/_3$ im Nenner führen, sind jedoch im Falle der Röntgenstrahlen auch nicht annäherungsweise erfüllt. Es sieht aus, als ob die hier benötigte Korrektion beträchtlich kleiner wäre. Jedenfalls darf sie, wie bemerkt, unbedenklich vernachlässigt werden.

Der Verlauf der beiden Größen α und β bei Annahme einer einzigen Eigenfrequenz ω_0 ist in der Fig. 1 dargestellt; hierbei ist für k/ω_0 der Wert 0,1 angenommen.

In einer einheitlichen Theorie der Dispersion und Absorption nach dem Kramersschen Vorgang* hat man aber, wie erwähnt, das ganze Gebiet der selektiven Absorption jenseits der Absorptionskante kontinuierlich mit „Ersatzresonatoren" zu besetzen. In Übereinstimmung mit dem λ^3-Gesetz der Absorption nehmen wir mit Kallmann und Mark und Bothe für das Verteilungsgesetz dieser Resonatoren, indem wir uns vorläufig auf die K-Elektronen beschränken:

$$\left.\begin{aligned} N(\omega_j)\,d\omega_j &= \frac{2N_K\omega_K^2\,d\omega_j}{\omega_j^3} \quad \text{für } \omega_j > \omega_K, \\ N(\omega_j)\,d\omega_j &= 0 \qquad\qquad\quad \text{für } \omega_j < \omega_K. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Hier bedeuten: $N(\omega_j)\,d\omega_j$ die Anzahl der „Ersatzresonatoren" pro Kubikzentimeter, deren Frequenz zwischen ω_j und $\omega_j + d\omega_j$ liegt, N_K die Totalanzahl** der K-Elektronen pro Kubikzentimeter und ω_K die Frequenz der K-Kante.

Insoweit es den Einfluß der K-Elektronen betrifft, gewinnen wir für den Brechungsquotienten mit der Annahme (7) aus (4), indem die Summation durch eine Integration ersetzt wird:

$$n - 1 = \frac{2\pi e^2}{m}\int_{\omega_K}^{\infty} d\omega_j\,\frac{2N_K\omega_K^2}{\omega_j^3(\omega_j^2 - \omega^2 + k\omega i)},$$

$$\alpha_K + i\beta_K = \frac{2\pi e^2 N_K}{m\omega_K^2}\,\frac{\ln(1 - x^2 + i\varkappa x) + x^2 - i\varkappa x}{(x^2 - i\varkappa x)^2}, \tag{8}$$

wo zur Abkürzung $\dfrac{\omega}{\omega_K} = x$ und $\dfrac{k}{\omega_K} = \varkappa$ gesetzt wurde.

Im rechten Gliede von (8) haben wir noch die Trennung in den reellen und den imaginären Teil durchzuführen. Zu gleicher Zeit entwickeln wir nach Potenzen von $\varkappa$, was überall, außer in nächster Nähe von $\omega = \omega_K$ erlaubt ist***. Das Ergebnis ist verschieden, je nachdem

* H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.

** W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

*** An der kritischen Stelle $\omega = \omega_K$ wird man die geschlossene Formel (8) anwenden.

$x < 1$ (langwellige Seite) oder $x > 1$ (kurzwellige Seite), und lautet mit Vernachlässigung höherer Potenzen von $\varkappa$:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{Langwellige Seite:}\\
&\alpha_K = \frac{2\pi e^2}{m}\frac{N_K}{\omega_K^2}\frac{1}{x^2}\left[1+\frac{\ln(1-x^2)}{x^2}\right],\\
&\beta_K = \frac{2\pi e^2}{m}\frac{N_K}{\omega_K^2}\frac{\varkappa}{x^3}\left[\frac{2-x^2}{1-x^2}+\frac{2\ln(1-x^2)}{x^2}\right],\\
&\text{Kurzwellige Seite:}\\
&\alpha_K = \frac{2\pi e^2}{m}\frac{N_K}{\omega_K^2}\frac{1}{x^2}\left[1+\frac{\ln(x^2-1)}{x^2}-\frac{2\pi\varkappa}{x^3}\right],\\
&\beta_K = \frac{2\pi e^2}{m}\frac{N_K}{\omega_K^2}\left[\left\{\frac{x^2-2}{x^2-1}+\frac{2\ln(x^2-1)}{x^2}\right\}\frac{\varkappa}{x^3}+\frac{\pi}{x^4}\right],
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wobei, wie früher, x für $\frac{\omega}{\omega_K}$ und $\varkappa$ für $\frac{k}{\omega_K}$ geschrieben wurde. Um α und β ohne Indizes zu erhalten, sind zu diesen Ausdrücken (9) die entsprechenden Ausdrücke für die L-Elektronen usw. zu addieren. Die Funktionen α_K und β_K aus (9) sind zusammen mit der Verteilungsfunktion $N(\omega_j)$ aus (7) in der Fig. 2 graphisch dargestellt. Für $\varkappa = \frac{k}{\omega_K}$ ist hierbei der Wert 0,01 genommen. Man kann die Kurven für α_K und β_K auffassen als entstanden durch Überlagerung gemäß (7) von Kurven vom Typus der Fig. 1.

Wir betrachten jetzt die Formeln (9) etwas näher.

Erstens besteht β_K an der kurzwelligen Seite, außer den Gliedern mit $\varkappa$, welche nur in der Nähe der Kante von einiger Bedeutung sind, aus dem Hauptglied mit π/x^4. Berücksichtigt man nur dies, so wird:

$$\beta_K = \frac{2\pi^2 e^2}{m}\frac{N_K\omega_K^2}{\omega^4} = 1{,}40\,.\,10^{-13}\frac{\lambda^4}{\lambda_K^2}N_K.$$

Der Ausdruck für den entsprechenden Absorptionskoeffizienten μ_K lautet (siehe Anmerkung S. 480):

$$\mu_K = \frac{2\omega\beta_K}{c} = \frac{4\pi^2 e^2}{mc}\frac{N_K\omega_K^2}{\omega^3} = 1{,}76\,.\,10^{-12}\frac{\lambda^3}{\lambda_K^2}N_K \approx 0{,}015\,Z^4\lambda^3 N_K. \quad (10)$$

Hierin bedeutet Z die Atomzahl des betreffenden Elements, N_K wie früher die Anzahl der K-Elektronen pro Kubikzentimeter, λ_K die Wellenlänge (in Zentimeter) der Kante. Diese Formel (10) gibt nun tatsächlich den experimentellen K-Absorptionskoeffizienten ziemlich gut wieder; hierin können wir die experimentelle Berechtigung des Ansatzes (7) sehen. Zu

beachten ist, daß dies Ergebnis von speziellen Annahmen über die Größe der Dämpfung k unabhängig ist (wenn nur $\varkappa = \frac{k}{\omega_K} \ll 1$). Diese etwas paradox anmutende Aussage wird begreiflich, wenn man sich den analogen Fall bei der Linienabsorption denkt: die Frequenzbreite der Resonatoren wächst proportional mit k, die Stärke der Absorption in der Mitte der

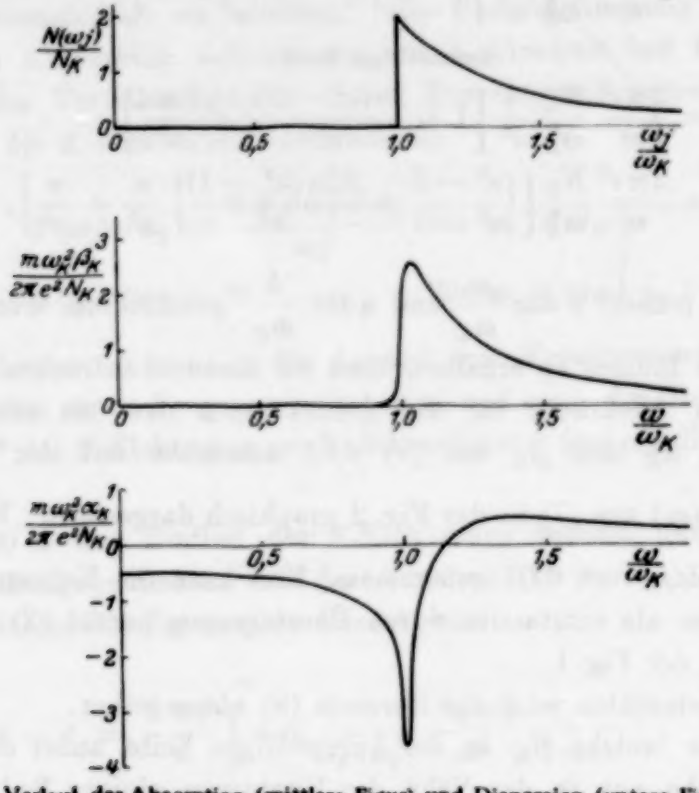


Fig. 2. Verlauf der Absorption (mittlere Figur) und Dispersion (untere Figur) bei einer Absorptionskante mit Eigenfrequenz ω_K und Dämpfungsverhältnis $\frac{k}{\omega_K} = 0{,}01$. Die oberste der drei Figuren stellt das Verteilungsgesetz der Ersatzresonatoren dar.

Absorptionslinie hingegen umgekehrt mit k, so daß die Totalabsorption in erster Annäherung von k unabhängig ist.

Wenn man die quantitative Übereinstimmung zwischen dem experimentell gefundenen und dem theoretisch berechneten K-Absorptionskoeffizienten etwas genauer nachprüft, läßt sich folgendes bemerken:

Aus (10) folgt für den atomaren K-Absorptionskoeffizienten τ_K die Beziehung:

$$\tau_K = 1{,}76 \cdot 10^{-12} \lambda^3 n_K \lambda_K^{-3}, \qquad (10\,a)$$

wenn n_K die Zahl der K-Elektronen pro Atom vorstellt. Vergleicht man nun diese Formel (10a) mit Richtmyers Messungen* für Mo, Ag, Sn,

* F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **27**, 1, 1926 und **30**, 755, 1927.

Au, so bekommt man bessere Übereinstimmung, wenn man $n_K = 1{,}0$ statt $= 2$ setzt. Ebenso findet man aus den Messungen von Allen* für Fe, Ni, Cu, Zn Werte von n_K, die zwischen 1,0 und 1,4 liegen. Es hat also den Anschein, als ob die „Anzahl der Absorptionselektronen in der K-Schale" näher an eins als an zwei liege. Dies ist übrigens auch schon von anderen Autoren bemerkt worden, z. B. von R. A. Houstoun**, R. de L. Kronig***, F. K. Richtmyer****.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß, wie in § 4 näher ausgeführt wird, aus meinen Messungen der anomalen Dispersion zu folgen scheint, daß genau dasselbe für die Anzahl der Dispersionselektronen der K-Schale gilt.

Wir kehren zurück zur Formel (9) und versuchen auch das Glied mit $\varkappa$ von β_K in (9) zu deuten. Hierzu betrachten wir wieder das entsprechende Glied im Schwächungskoeffizienten. Dies lautet für $x \gg 1$:

$$\frac{4\pi e^2 k N_K}{mc\omega^2}.$$

Nehmen wir hierin:

$$k = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3},$$

was der Annahme reiner Strahlungsdämpfung entspricht, so erhalten wir

$$\frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m^2c^4}N_K,$$

was genau der Thomsonsche Wert des Streuungskoeffizienten ist. Wir schließen demnach mit Bothe, daß k den obigen Wert hat und daß das Zusatzglied den Streuungskoeffizienten darstellt.

Drittens betrachten wir α_K für sehr großes x. Dann bleibt als Hauptglied in (9):

$$\alpha_K = \frac{2\pi e^2}{m}\frac{N_K}{\omega^2} = 4{,}47 \cdot 10^{-14}\lambda^2 N_K. \tag{11}$$

Diese Formel gilt, solange die Bindungsstärke der K-Elektronen gegen das $h\nu$ der auffallenden Strahlung zu vernachlässigen ist. Wenn dies für die K-Elektronen der Fall ist, wird es um so mehr mit den L- usw. Elektronen der Fall sein. Man bekommt also:

$$\alpha = 4{,}47 \cdot 10^{-14}\lambda^2 N, \tag{12}$$

wo N die Totalanzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter ist.

* S. J. M. Allen, Phys. Rev. **28**, 916, 1926.
** R. A. Houstoun, Phil. Mag. **2**, 512, 1926.
*** R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 554, 1926.
**** F. K. Richtmyer, Phil. Mag. **4**, 1296, 1927.

Als Zahlenbeispiel geben wir noch die ungefähren Werte von α_K und β_K für Eisen, nach den obigen Formeln berechnet, für zwei Wellenlängen, welche 10 X-E. unterhalb bzw. oberhalb der Fe-K-Kante ($\lambda = 1739$ X-E.) liegen; in den letzten zwei Spalten sind die Werte von α und β mit Berücksichtigung aller Elektronen eingetragen.

Wellenlänge	$\alpha_K \cdot 10^6$	$\beta_K \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$
1729	— 9	6	20	7
1749	— 8	0	21	1

§ 2. Weil, wie in § 1 gezeigt wurde, der Brechungsindex für Röntgenstrahlen wenig von eins verschieden ist, so gelingt seine Bestimmung nicht leicht, wenn man nicht besonders günstige Versuchsbedingungen wählt.

Zum ersten Male* wurde die Brechung von Röntgenstrahlen als „Abweichungen vom Braggschen Gesetze“ im Siegbahnschen Institut von Stenström beobachtet**. Von Davis*** wurden diese Abweichungen stark vergrößert, indem er eine künstliche Begrenzungsfläche am Kristall schliff in der Art, daß die Strahlung streifend auf diese Fläche einfiel. Von einem analogen Kunstgriff wurde von Siegbahn, Larsson und Waller**** Gebrauch gemacht, als sie die Brechung bei streifender Inzidenz an einem stumpfwinkligen Prisma bestimmten.

Neben solchen Methoden, die auf der Richtungsänderung des Strahles beim Durchgang durch die Materie beruhen, steht die Methode der Totalreflexion, die das erstemal von Compton† benutzt wurde. Compton ging vom folgenden Gedanken aus: Da der Brechungsindex für Röntgenstrahlen des materieerfüllten Raumes kleiner als eins ist, wird ein Röntgenstrahl beim Übergang vom Vakuum in die Materie unter geeigneten Bedingungen Totalreflexion erleiden. Der maximale Glanzwinkel φ_m, bei dem noch Totalreflexion eintritt, genügt der Bedingung

$$\varphi_m = \sqrt{2\alpha}, \tag{13}$$

wo $\alpha = 1 - n$, wenn n der (reell gedachte) Brechungsindex ist. Es gelang Compton auch, die Totalreflexion experimentell nachzuweisen

* Siehe jedoch die Anmerkung † auf dieser Seite.

** W. Stenström, Diss. Lund. 1919. Ihre Deutung fanden diese Abweichungen bekanntlich in der Darwin-Ewaldschen Theorie: C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 u. 675, 1914; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1918.

*** Bergen Davis und H. M. Terril, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 357, 1922.

**** M. Siegbahn, A. Larsson, I. Waller, Naturw. **12**, 1212, 1924.

† A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1125, 1923; siehe jedoch A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 86, 1918.

und den Winkel φ_m zu messen. Der gefundene Wert war in Übereinstimmung mit einer Formel wie (12).

In diesen Überlegungen wurde die Materie als vollkommen durchsichtig für Röntgenstrahlen angenommen, d. h. die Absorption wurde vernachlässigt. Eine genauere Theorie der Röntgenstrahlenreflexion hat aber auch dem Einfluß der Absorption Rechnung zu tragen*. Wir benutzen hierzu die bekannten Fresnelschen Formeln, in denen wir den Brechungsindex komplex ($n = 1 - \alpha - i\beta$) ansetzen. Für das Verhältnis der Intensität des reflektierten Lichtes J_r zu derjenigen des auffallenden Lichtes J_0 findet man dann für kleine Glanzwinkel nach leichter Umrechung:

$$\frac{J_r}{J_0} = \left| \frac{\sqrt{\varphi^2 - 2\alpha - 2\beta i} - \varphi}{\sqrt{\varphi^2 - 2\alpha - 2\beta i} + \varphi} \right|^2 . \tag{14}$$

Der Verlauf des Reflexionsvermögens J_r/J_0 als Funktion des Glanzwinkels φ ist nach dieser Formel in der Fig. 3 für drei Fälle gezeichnet worden, nämlich:

$$\text{A: } \beta = 0, \quad \text{B: } \beta = 1 \,.\, 10^{-6}, \quad \text{C: } \beta = 7 \,.\, 10^{-6}.$$

In allen drei Fällen war $\alpha = 30 \,.\, 10^{-6}$. Der erste Fall entspricht der Reflexion an einem vollkommen durchsichtigen Medium, der zweite Fall entspricht etwa der Reflexion an Fe von einer etwas weicheren Strahlung als die K-Absorptionskante dieses Elements, der dritte Fall der Reflexion an Fe von einer etwas härteren Strahlung als die K-Absorptionskante. In den meisten praktisch vorkommenden Fällen liegt der Quotient β/α zwischen den beiden Extremwerten $^1/_{30}$ und $^1/_4$, die den Kurven B und C der Fig. 3 zugrunde gelegt wurden. Es ist also die Vernachlässigung des Absorptionseinflusses in den meisten Fällen nicht erlaubt. Statt eines Grenzwinkels φ_m hat man im Falle merklicher Absorption eine Reflexionskurve, wie die der Fig. 3, zu bestimmen. Übrigens sei bemerkt, daß Ähnliches überall, wo man es mit Brechungserscheinungen von Röntgenstrahlen zu tun hat, der Fall ist.

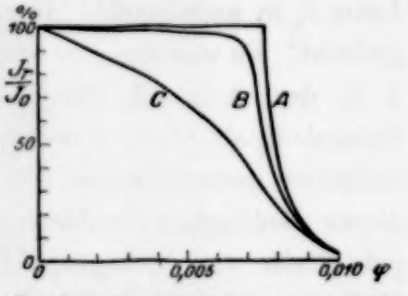


Fig. 3. Reflexionsvermögen von Fe für Röntgenstrahlen als Funktion des Glanzwinkels; A. bei Vernachlässigung der Absorption; B. bei schwacher Absorption (langwellige Seite der Absorptionskante); C. bei starker Absorption (kurzwellige Seite).

* Verfasser hat Herrn H. A. Kramers für den Hinweis auf diesen Einfluß zu danken.

§ 3. Versuchsreihe A. Bei dieser sowie bei den Versuchsreihen B und C wurden ein oder zwei optisch polierte Spiegel * aus Chromstahl benutzt (Oberfläche etwa $5 \times 8\,\mathrm{cm}^2$). Bei den Versuchen A, wo ein einziger Spiegel benutzt wurde, war dieser auf dem Drehtisch eines Spektrometers montiert (Fig. 4). Nachdem der Spiegel in der üblichen Weise mit Hilfe des Gaußschen Okulars parallel der Drehachse justiert worden war, wurde seine Vorderseite unter dem Mikroskop genau in die Drehachse gestellt. Sodann wurden die Linsen von Kollimator und Fernrohr des Spektrometers entfernt, der Kollimatorspalt S_1 wurde parallel dem Spiegel gedreht und ein etwas breiterer Hilfsspalt S_2 angebracht. An der Stelle des Fernrohrokulars wurde eine Kassette für die photographische Platte (P) angeordnet. Die untere Hälfte der photographischen Platte war von einer $20\,\mu$ dicken Ni-Folie bedeckt.

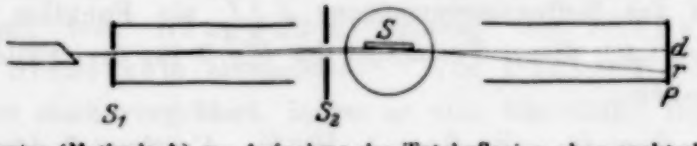


Fig. 4. Apparatur (Methode A) zur Aufnahme der Totalreflexion ohne spektrale Zerlegung.

Die Röntgenröhre vom Siegbahnschen Typus (mit ungefähr 5 mA, 17 kV betrieben), wurde mit ihrem Brennfleck in die Verlängerung der Linie $S_2 S_1$ angebracht. Der Stahlspiegel wurde während der Exposition gedreht. Es war die „Braggsche Fokussierungsbedingung" innegehalten, d. h. der Abstand Spiegel–Platte (SP) wurde gleich dem Abstand Spiegel–Spalt (SS_1) gewählt (in diesen Versuchen 33,5 cm). Aus einer einfachen geometrischen Überlegung geht bekanntlich hervor, daß unter dieser Bedingung unabhängig von dem jeweiligen Stand des Spiegels jede Stelle der photographischen Platte die Strahlung eines bestimmten Reflexionswinkels empfängt. Deshalb ist es bei dieser Anordnung wesentlich, daß der Spalt S_1 schmal ist; der Spalt S_2 hingegen ist verhältnismäßig breit und dient nur dazu, zu verhindern, daß mehr Strahlung zutritt als etwa dem Öffnungswinkel des Stahlspiegels entspricht. Alle fünf Minuten wurde der Spiegel um einen Winkel von 30″ gedreht, und zwar im ganzen über einem Bereich von einigen Bogenminuten bis zu einem Winkel, der etwa dem zweifachen „Grenzwinkel" der Totalreflexion entspricht.

* Bezogen von Ottway and Co., Ealing, London. Für die atomare Zusammensetzung wurde nach ihrer Angabe die Formel: 72 Fe + 19 Cr + 8 Ni + 1 C angenommen. Das spezifische Gewicht wurde zu 7,89 bestimmt.

Es wurden nacheinander Cu (29), Ni (28), Co (27) und Fe (26) als Antikathode benutzt, die Strahlung wurde nicht filtriert. Bei der verhältnismäßig niedrigen Betriebsspannung der Röhre und dem großen Luftweg (70 cm), den die Strahlung zurückzulegen hat, bevor sie die photographische Platte erreicht, kann man annehmen, daß es hauptsächlich die charakteristische K-Strahlung ist, die hier eine Rolle spielt. Von dieser hat die $K\alpha$-Strahlung weitaus die größte Intensität ($^5/_6$ der ganzen K-Strahlung), so daß man für die Wellenlänge dieser quasi-monochromatischen Strahlung die der $K\alpha$-Linie anzunehmen hat.

Für Fe ($\lambda = 1934$ X-E.) und Co ($\lambda = 1787$ X-E.) liegt die $K\alpha$-Linie an der langwelligen, für Ni ($\lambda = 1656$ X-E.) und für Cu

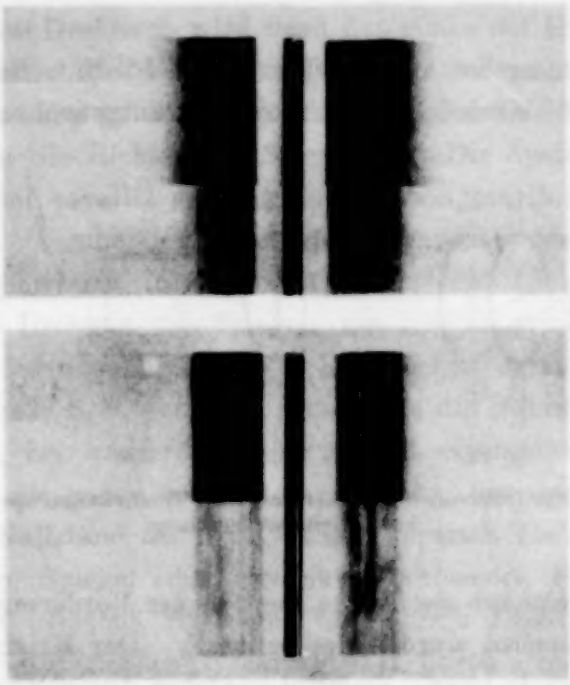


Fig. 5. Aufnahmen (Methode A) der Totalreflexion an einem Stahlspiegel von Ni-Strahlung (oben) und Co-Strahlung (unten). (Die linke Hälfte der oberen Aufnahme ist durch unregelmäßige Drehung etwas verdorben.)

($\lambda = 1539$ X-E.) an der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante des Fe (diese liegt bei $\lambda = 1739$ X-E.). Nach den vorhergehenden theoretischen Auseinandersetzungen soll die Begrenzung des reflektierten Streifens nach größeren Reflexionswinkeln bei Benutzung von Fe- und Co-Strahlung ziemlich scharf, bei Benutzung von Ni- und Cu-Strahlung hingegen unscharf sein. Die in der Fig. 5 reproduzierten Aufnahmen mit Co- und Ni-Strahlung zeigen diesen Unterschied recht deutlich.

Ebenso war die Begrenzung bei Fe-Strahlung scharf und bei Cu-Strahlung unscharf* (in dem letzten Falle jedoch in geringerem Maße als bei Ni-Strahlung).

Versuchsreihe B. Bei dieser und der folgenden Versuchsreihe *C* wurde mit spektral zerlegter kontinuierlicher Röntgenstrahlung gearbeitet, und zwar wurde das von einem Kristall entworfene Spektrum mit der Richtung der Ablenkung wegen der Spiegelung gekreuzt, etwa wie bei der bekannten Methode der „gekreuzten Prismen" in der Optik. Eine Methode dieser Art scheint mir unumgänglich nötig, um die Spiegelung (oder was auf dasselbe hinausläuft: die Brechung) als Funktion der Wellenlänge einwandfrei auch ganz nahe an der Kante verfolgen zu können. Allerdings hat man bei dieser Methode mit langen Expositionszeiten zu rechnen.

Die Anordnung ist aus der Fig. 6 ersichtlich. Es wurde eine an anderer Stelle** beschriebene „drehbare Röntgenröhre" benutzt. Die

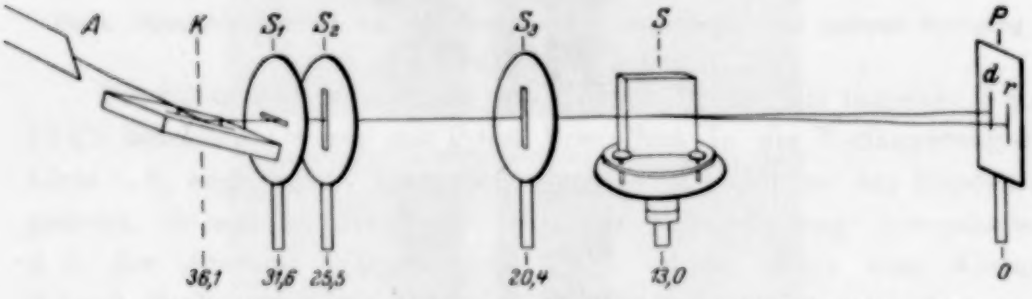


Fig. 6. Apparatur (Methode B) zur Aufnahme der Totalreflexion spektral zerlegter kontinuierlicher Strahlung.

(horizontale) Drehachse der Röhre liegt in der Vorderseite des Kristalles (in unseren Versuchen wurde Gips benutzt). Der Kristall selbst ist um die gleiche Achse drehbar. Es wird zunächst der gewünschte Stand des Kristalles aufgesucht und dann die Aufnahme mit stillstehendem Kristall gemacht. Den gewünschten Winkelbereich der einfallenden Strahlung bekommt man durch Drehung der Röntgenröhre. Es war darauf geachtet worden, daß etwa die Mitte des vom Kristall reflektierten Strahlungs-

* Daß die Reflexion von Cu-*K*-Strahlung an Fe eine unscharfe Begrenzung zeigt, ist auch bemerkt worden von W. Linnik und W. Laschkarew (ZS. f. Phys. **38**, 666, 1926); sie deuten dies Phänomen jedoch in anderer Weise.

** Vgl. eine nächstens erscheinende Veröffentlichung von D. Coster und J. A. Prins im Journ. de phys. (Investigation des liquides avec des rayons X selon la méthode tournante.)

bündels horizontal verlief, damit die verschiedenen Apparate auf einer optischen Bank bequem montiert werden konnten. Wenn man sich einen Augenblick den Spiegel von der optischen Bank entfernt denkt, wird von der Wolfram-Antikathode A durch den Gipskristall K und horizontalen Spalt S_1 auf der Platte P ein vertikales Spektrum d entworfen, dessen Breite von den vertikalen Spalten S_2, S_3 bestimmt wird. Wird jetzt der Spiegel vertikal in die Linie $S_2 S_3$ gebracht und unter einem kleinen Winkel zur Strahlrichtung gestellt, so passiert nur noch ein Teil d des direkten Spektrums (wenn S_3 genügend breit gemacht ist), während der zentrale Teil des divergenten Bündels $S_2 S_3$ an dem Spiegel reflektiert wird und das reflektierte Spektrum r ergibt.

Die Justierung geschieht in der folgenden Weise: An der Vorderseite des Spiegels wird oben ein Stück Spiegelglas festgekittet. Durch Stellschrauben am Drehtisch wird dann das ganze mit Hilfe von Fernrohr und Skale* parallel der Drehachse gestellt. Sodann wird der Spiegel unter dem Mikroskop genau in die Drehachse des Drehtisches geschoben und ungefähr in die Richtung $S_2 S_3$ gestellt. Die Spalte S_2, S_3 werden dann dem Spiegel parallel gedreht, indem man sie ihren Spiegelbildern parallel macht. Schließlich wird die Drehachse des Spiegels durch Mikrometerverschiebung in die Verlängerung der Linie $S_2 S_3$ gebracht, was durch eine Drehung des Spiegels um 180° kontrolliert wird. Der Abstand SP wird ungefähr gleich $S_2 S$ gemacht. Jetzt wird der Brennfleck in die Gerade $S_2 S_3$ gebracht, indem man die Röhre und den Kristall horizontal legt, bei breiterem Spalte S_1 mit einem Leuchtschirm bei S beobachtet und die ganze optische Bank dreht, bis maximale Helligkeit eintritt. Der Nullstand des Spiegels wird optisch bestimmt und durch Probeaufnahmen (Spiegel 180° schwenken) verbessert. Schließlich werden S_2 und S_3 breit gemacht, S_1 schmal und durch Drehung des Kristalls und der Röhre das richtige Spektralgebiet durch Probeaufnahmen aufgesucht.

Die endgültigen Aufnahmen verlaufen wie folgt: S_1 und S_2 werden schmal, S_3 etwas breiter gemacht. Der Spiegel wird ungefähr auf den „Grenzwinkel der totalen Reflexion“ gestellt und um diesen Stand herum geschaukelt. Anfangs geschah dies mechanisch, später gefiel Mikrometerverstellung mit der Hand (jede halbe Stunde) besser. Außerdem wird die Röntgenröhre etwas geschaukelt, um ein genügendes

* Während des Versuches dienen diese auch dazu, den Stand des Spiegels bezüglich der Strahlrichtung abzulesen.

Spektralgebiet gleichmäßig zu exponieren. Schließlich wird auch die Glühkathode um ihre Achse gedreht*.

Nach Beendigung der Aufnahme kann der Spiegel um 180° geschwenkt und so eine Doppelaufnahme zur absoluten Bestimmung der Glanzwinkel gemacht werden.

In Fig. 8 ist eine einfache, in Fig. 9 eine doppelseitige Aufnahme reproduziert. Die Belichtungszeit war für die erste ungefähr 8, für die letzte ungefähr 30 Stunden bei 25 kV, 15 mA.

Die abrupte Änderung des Phänomens bei der Kante und der Verlauf des Grenzwinkels an der langwelligen Seite sind deutlich zu sehen. Eine eingehendere Besprechung folgt weiter unten.

Versuchsreihe C. Diese Methode ist experimentell einfacher als die vorhergehenden; die Deutung ist jedoch etwas komplizierter. Es werden jetzt beide Spiegel genommen und mit den Vorderseiten aneinandergelegt, jedoch so, daß ein Zwischenraum von ungefähr 50 μ frei bleibt. Zu diesem Zwecke werden zwischen den Spiegeln an den vier Ecken 50 μ dicke Aluminiumblättchen gelegt und die Spiegel dann unter gelindem Druck aneinandergekittet. Der so gebildete „Spalt" wird horizontal zwischen den Brennfleck einer Röntgenröhre und den vertikalen Spalt eines Röntgenspektrographen gelegt, und es werden Aufnahmen des gewünschten Spektralgebietes gemacht.

In Fig. 10 sind zwei derartige Aufnahmen für die Umgebung der Fe-*K*-Kante reproduziert; die eine wurde mit schmalem, die andere mit breitem Spektrometerspalt aufgenommen; die Antikathode war hierbei aus Wolfram.

Bei der Deutung ist im Auge zu behalten, daß, wenn die Spiegel nicht reflektierten, ein Spektrum von sehr geringer Höhe, entsprechend der kleinen Distanz der Stahlspiegel, entstehen würde. Außerdem bekommt man jetzt aber auf der Platte auch reflektierte Strahlung und zwar, von der Mitte der Schwärzung zum Rande fortschreitend, nacheinander einmal-, zweimal- usw. reflektierte Strahlung. Dabei

Fig. 7. Abbildung des Brennflecks einer Siegbahnröhre durch eine punktförmige Öffnung.

* Wie notwendig die letzte ist, zeigt die Fig. 7. Die betreffende Platte ist ohne Drehung der Glühkathode aufgenommen. Sie zeigt eine geometrische Abbildung der Strahlungsintensität des Brennfleckes. (Die beiden dicht hintereinander stehenden Spalte S_1, S_2 bilden zusammen eine punktförmige Öffnung). Wie man sieht, hat der Brennfleck eine Art Spiralstruktur, welche wohl der Form der Glühspirale entspricht.

ist sehr bequem, daß die Zahl dieser wiederholten Reflexionen durch die Zahl der diffusen horizontalen Streifen angegeben wird *.

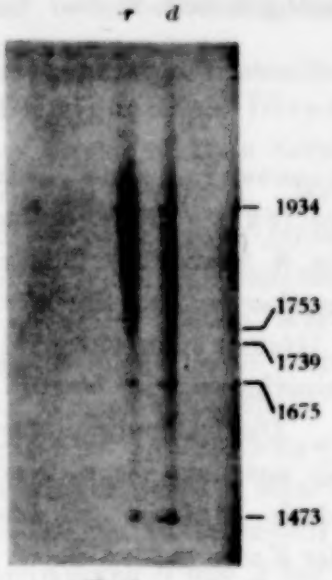


Fig. 8.

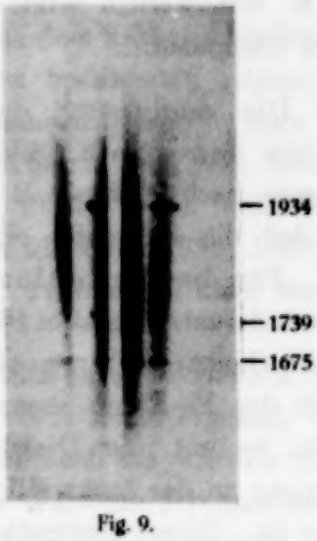


Fig. 9.

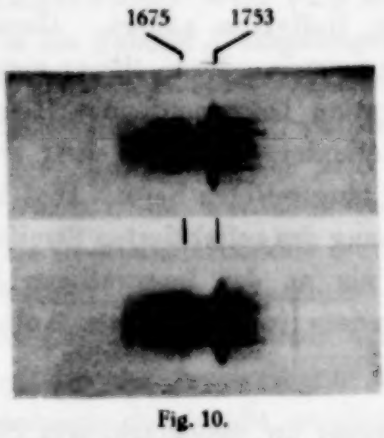


Fig. 10.

Fig. 8. Einseitige Aufnahme (Methode B) der Totalreflexion spektral zerlegter kontinuierlicher Röntgenstrahlung. Das direkte Spektrum d der Fig. 6 steht rechts, das am Stahlspiegel reflektierte r links. Von oben nach unten sieht man: Fe $K\alpha$ ($\lambda = 1934$ X-E.), Fe $K\beta_1$ (1753), Fe-K-Kante (1739), W $L\,l$ (1675), Cu $K\alpha$ (1539), W $L\,\alpha$ (1473).

Fig. 9. Doppelseitige Aufnahme desselben Spektralgebietes wie Fig. 8. Von oben nach unten sieht man: Fe $L\,\alpha$ (1934), Fe $K\beta$ (1753), Fe-K-Kante (1739), W $L\,l$ (1675). Kürzere Wellenlängen als 1675 sind ungenügend belichtet (dasselbe gilt auch für die Fig. 8).

Fig. 10. Aufnahmen (Methode C) der Totalreflexion spektral zerlegter kontinuierlicher Röntgenstrahlung an einem Stahlspiegel in der Umgebung der Fe-K-Kante. Die obere Figur ist mit schmalem Spalt aufgenommen, die untere mit breitem Spalt. In der oberen Figur sieht man von rechts nach links Fe $K\beta_1$ (1753), Fe $K\beta_2$ (1741) ziemlich schwach, W $L\,l$ (1675).

* Die horizontale Streifung rührt wohl von der Unvollkommenheit der Spiegeloberflächen oder deren Ränder her. Daß es sich um einen rein geometrischen Effekt handelt, folgt aus den folgenden experimentellen Tatsachen: A. Die Entfernung der Streifen voneinander ist unabhängig von der Wellenlänge. B. Sie

Aus der Fig. 10 ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß an der kurzwelligen Seite der Kante die Schwärzung schneller mit wachsenden Glanzwinkeln abnimmt als an der langwelligen Seite*.

§ 4. Wir werden jetzt zu einer näheren Besprechung unserer Ergebnisse übergehen:

I. Die Änderung des Reflexionsvermögens beim Überschreiten der Kante (Absorptionseffekt). Beim Betrachten der Aufnahmen nach Methode B und C (Fig. 8, 9 und 10) fällt zuerst ins Auge, daß die Reflexion sich an einer bestimmten Stelle sprunghaft ändert. Für die Wellenlänge dieser Diskontinuitätsstelle ergibt sich durch Ausmessung aller Platten übereinstimmend der Wert 1740 X-E.** mit einer Genauigkeit von etwa 1 X-E. Die Diskontinuitätsstelle fällt also mit der Fe-Kante zusammen. Wie aus den Fig. 8, 9 und 10 ersichtlich, besteht die Diskontinuität darin, daß im allgemeinen die Schwärzung an der langwelligen Seite der Kante größer als an der kurzwelligen ist. Dieser Unterschied ist um so größer, je mehr man sich dem Grenzgebiet merklicher Reflexion nähert. Gerade dies war nach der Theorie von § 2 zu erwarten. Denn dieser entsprechend (siehe Fig. 3) soll infolge der Absorption bei wachsenden Glanzwinkeln an der kurzwelligen Seite das Reflexionsvermögen eher und mehr allmählich herabsinken als an der langwelligen Seite. Dies hat außerdem zur Folge, daß die äußere Begrenzung des reflektierten Streifens an der kurzwelligen Seite mehr diffus ist als an der langwelligen Seite. Dieser letztere Unterschied tritt besonders in den beiden Aufnahmen der Fig. 5 gut zutage.

---

ist proportional der Entfernung der photographischen Platte vom „Spalt". C. Sie ist proportional der „Spaltbreite". D. Der mittlere Streifen ist ungefähr so breit, wie es geometrisch der direkten Strahlung entspricht. Weiter ändert die Streifung ihr Aussehen nicht, wenn die Röntgenröhre geschaukelt wird, so daß sie nicht von Intensitätsanomalien im Brennfleck herrühren kann.

* Dies hat zur Folge, daß die Gesamtintensität der aus dem „Spalt" austretenden Strahlung für Wellenlängen oberhalb der Kante größer ist als unterhalb. Vielleicht reicht diese Erscheinung aus, um einen Effekt zu deuten, der neuerdings von J. E. Mack und J. M. Cork (Phys. Rev. **30**, 741, 1928) beobachtet ist. Dieser Effekt besteht darin, daß bei dem üblichen Röntgenverfahren sich die Absorptionskante des Spaltmaterials auf der Aufnahme zeigt, auch dann, wenn die Spaltbacken so dick genommen werden, daß von „Durchsichtigkeit" der Spaltbacken nicht die Rede sein kann. Wir möchten diese Erscheinung einer „Totalreflexion" an den Spaltbacken zuschreiben.

** Weiter unten habe ich den Wert 1739 X-E. für die Wellenlänge der Kante angenommen.

Über die Frage, inwieweit auch zahlenmäßig für den hier besprochenen „Absorptionseffekt“ Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht, könnten erst weitere photometrische Versuche mehr Bestimmtes aussagen.

II. Die eigentliche Dispersion. Aus dem Vorhergehenden erhellt, daß an der kurzwelligen Seite von einem bestimmten „Grenzwinkel“ nicht die Rede sein kann. Wenn man dennoch versucht, etwa auf den Halbwert der Schwärzung einzustellen, bekommt man sehr wechselnde Werte, je nach der Expositionsdauer der Platte. Der Vollständigkeit wegen sind einige dieser Werte (nämlich für $\lambda = 1538, 1656, 1675$) in der umstehenden Tabelle 1 eingetragen. Theoretisch kann man wenig mit diesen Werten anfangen.

Dagegen ist an der langwelligen Seite (also oberhalb $\lambda = 1790$) der Grenzwinkel ziemlich scharf definiert. Wie schon erwähnt, war dies nach der Theorie zu erwarten; weiter soll nach der Theorie (man vergleiche die Kurven *B* und *A* der Fig. 3) der Wert des „Grenzwinkels“ φ_m sehr nahe mit dem Comptonschen Wert $\sqrt{2\alpha}$ übereinstimmen. Die gemessenen φ_m wurden in die Tabelle 1 eingetragen. Es wurden Platten, welche nach jeder der drei Methoden erhalten waren, benutzt. Die Aufnahmen mit kontinuierlicher Strahlung wurden nur an einigen Stellen ausgemessen. Einige der Zahlen beziehen sich auf verschiedene Ausmessungen derselben Platte. Sie wurden eingetragen, damit man sich eine Vorstellung über die Reproduzierbarkeit der Resultate machen kann. Im ganzen wurden benutzt: fünf Aufnahmen nach Methode A, zwei Aufnahmen nach Methode B, fünf Aufnahmen nach Methode C.

Die Werte von φ_m an der langwelligen Seite der Kante sind in Fig. 11 (Kurve *C*) graphisch dargestellt worden*. In dieselbe Figur

---

* Die Grenzwinkel der Kurve *A*, die wir φ_0 nennen wollen, sind berechnet nach der Formel:

$$\varphi_0 = \frac{e\lambda}{\sqrt{\pi m}} \sqrt{\frac{26 \,.\, 7{,}89 \,.\, 6{,}06 \,.\, 10^{23}}{55{,}8}}.$$

Die Grenzwinkel der Kurve *D*, die wir φ'_m nennen wollen, sind berechnet nach der Formel:

$$\varphi'_m = \varphi_0 \sqrt{1 - \frac{0{,}0673 \ln (1 - x^2)}{x^2}},$$

wo $x = \frac{\lambda_K}{\lambda}$ ist. Die Zahl 0,0673 in dieser Formel soll das Verhältnis der Anzahl Fe-*K*-Elektronen zur Gesamtzahl der Elektronen angeben. Die Figur ist jedoch gezeichnet worden unter der irrtümlichen Annahme, daß der Stahlspiegel 86% (statt

wurden drei theoretische Kurven für $\sqrt{2\alpha}$ eingetragen. Diese entsprechen den folgenden Annahmen: *A*: Alle Elektronen sind frei. *B*: Alle Elektronen sind frei, mit Ausnahme der Fe-*K*-Elektronen für Frequenzen kleiner als die *K*-Kante, wo sie gänzlich unwirksam sind. *D*: Alle

Tabelle 1.

Grenzwinkel der Reflexion für verschiedene Wellenlängen (gemessen).

Wellenlänge λ in X-E.	Grenzwinkel $\varphi_m \cdot 10^3$ nach Methode		
	A	B	C
1538	6,78	—	6,10
1656	7,21	—	—
1675	—	7,01	4,88
1739*	—	5,8	—
1740*	—	6,2	—
1741	—	—	6,45
1745	—	7,05	—
1753	—	7,21	7,08
	—	7,22	7,24
	—	7,30	7,08
1787	7,48	—	—
1844	—	7,73	—
1934	8,19	8,20	—
	—	8,28	—
	—	8,16	—

Elektronen sind frei, mit Ausnahme der beiden Fe-*K*-Elektronen, die nach der in § 1 gegebenen Theorie anomal dispergieren.

Wie man sieht, fällt die experimentelle Kurve *C* mit keiner der theoretischen Kurven zusammen; wohl kann man sagen, daß sie in qualitativer Hinsicht am meisten der Kurve *D* ähnlich sieht; man würde auch in quantitativer Hinsicht befriedigende Übereinstimmung bekommen, wenn man der theoretischen Kurve die Zahl 1,3 statt 2 *K*-Elektronen zugrunde legte. Obwohl die Meßfehler beträchtlich sind, glaube ich doch sagen zu können, daß der Unterschied zwischen der experimentellen

72%) Fe enthält. Bei Benutzung des genaueren Wertes ergibt sich 0.0565 statt 0,0673. Dementsprechend sollten die beiden Kurven *B* und *D* im Verhältnis 0,84 näher an die Kurve *A* gerückt werden. Eine genauere Figur erscheint bald in der Holländischen Zeitschrift „Physica". Es sei ausdrücklich bemerkt, daß im Text überall schon der genauere Wert berücksichtigt ist.

* Diese zwei Angaben sind wenig zuverlässig.

Kurve *C* und der theoretischen Kurve *D* der Hauptsache nach reell ist*. Das Resultat, zu dem wir schließlich gekommen sind, möchte ich nun in folgender Weise formulieren:

Die Grenzwinkelwerte an der langwelligen Seite der Fe-*K*-Kante zeigen die Existenz einer anomalen Dispersion im

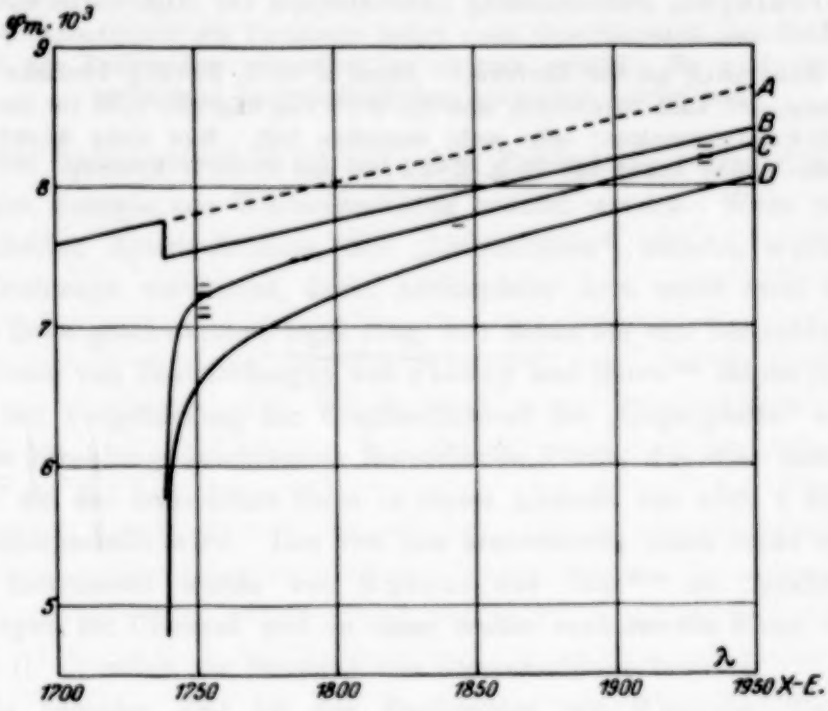


Fig. 11.

Graphische Darstellung des Grenzwinkels an der langwelligen Seite der Fe-*K*-Kante. Die Wellenlänge der Kante ist = 1739 X-E. gesetzt. *A* theoretische Kurve für den Fall, daß alle 26 Elektronen des Fe-Atoms frei wären. *B* theoretische Kurve für 24 freie Elektronen pro Atom. *C* experimentelle Kurve. *D* theoretische Kurve bei Annahme von nach einem ν^{-3}-Gesetz verteilten *K*-Ersatzresonatoren. Für das Dämpfungsverhältnis ist der Wert 0,0001 genommen, was einer Dämpfungsunschärfe von 0,17 X-E. entspricht.

* Über die anomale Dispersion im Röntgengebiet sind bisher mehrere Untersuchungen publiziert worden, von denen ich die neuesten von R. Forster (Naturw. 15, 969, 1927) hier nennen möchte. An der langwelligen Seite der Cu-Kante findet Forster bei Reflexion an einem Kupferspiegel Werte, die sich den meinigen ziemlich gut anschließen. Dagegen findet er überall, wo die Absorption beträchtlich ist, durchweg größere Werte des Grenzwinkels, als nach dem Obigen zu erwarten wäre. Ich meine, diese großen Werte jedoch eher auf Rechnung der S. 489 genannten, von der Absorption bedingten, Unschärfe setzen zu müssen. Daß dies bei starker Belichtung solchen Effekt haben kann, ist aus der Fig. 5 ersichtlich, wo die obere Hälfte der Aufnahme mit Ni-Strahlung einen viel größeren „Grenzwinkel" aufweist als die untere geschwächte Hälfte. Eine ähnliche Ursache möchte ich für die Diskrepanz der Ergebnisse anderer Forscher miteinander und mit den meinigen vermuten. Jedenfalls zeigen die Aufnahmen 5, 8 und 9 dieser Abhandlung unzweideutig, daß beim Passieren der Kante von längeren nach kürzeren Wellenlängen der „Grenzwinkel" in ziemlich abrupter Weise kleiner wird.

Röntgengebiet. Wenn man diese mittels „Ersatzresonatoren“ deuten will, so hat man (ebenso wie bei der Absorption) die Gesamtzahl der K-Ersatzresonatoren pro Atom nicht gleich 2, sondern etwa 1,3* anzusetzen.

Herrn Prof. D. Coster danke ich für sein förderndes Interesse.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Herrn R. de L. Kronig verdanke ich die Bemerkung, daß auch theoretisch sich ein Wert von ungefähr 0,65 für die Stärke eines „K-Ersatzresonators“ sehr wohl verstehen läßt. Man siehe hierüber eine bald erscheinende Arbeit von H. A. Kramers und R. de L. Kronig.

Über ein hochempfindliches Meßinstrument für Wärmestrahlung.

Von **G. Hettner** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1928.)

Die Radiometertheorie des Verfassers liefert einen Gesichtspunkt, der die Empfindlichkeit des Radiometers wesentlich zu steigern erlaubt. Es wird ein hierauf beruhendes hochempfindliches Instrument beschrieben.

Der Radiometereffekt ist seit seiner Entdeckung vielfach* zur Messung der Energie von Wärmestrahlung benutzt worden. Wenn man von den ältesten Konstruktionen, den „Lichtmühlen", absieht, wurde stets eine Drehwage verwendet, deren horizontaler Arm meist zwei auf derselben Seite geschwärzte Flügel trug, von denen der eine bestrahlt wurde. Auf Grund von Beobachtungen von Stoney und Moss** führte Nichols (l. c.) zur Vergrößerung der Empfindlichkeit die „Gegenplatte" ein, eine für die Strahlung durchlässige feststehende Platte, die dem bestrahlten Flügel auf der bestrahlten Seite in einem Abstand von etwa 1 bis 3 mm gegenübergestellt wird. Das von ihm konstruierte schon recht empfindliche Instrument wurde von Rubens und ihm*** zu Spektrometermessungen im Ultrarot und in einer weiter verbesserten Form von Nichols (l. c.) selbst zur Messung von Sternstrahlung benutzt.

In neuester Zeit ist das Radiometer von Nichols, Tear und Sandvik in einigen Arbeiten benutzt und verbessert worden. Es wurde von Nichols und Tear zum Empfang elektrischer Wellen eingerichtet; hier sei jedoch nur von denjenigen Konstruktionen die Rede, die zur Messung von Wärmestrahlung dienten. Tear (l. c.) erzielte einen Fortschritt dadurch, daß er hinter das bestrahlte Plättchen, mit ihm fest verbunden, in einem Abstande von etwa 0,1 mm ein Glimmerplättchen brachte. Durch die wärmeisolierende Gasschicht wird die Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite und damit der Effekt vergrößert. Außerdem gingen die amerikanischen Forscher sehr weit in der

---

* Die wichtigsten Arbeiten über das Radiometer als Meßinstrument sind: W. Crookes, Phil. Trans. **166**, 325, 1876; E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 401, 1897; Derselbe, Astrophys. Journ. **13**, 104, 1901; W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **4**, 404, 1907/8; J. D. Tear, Phys. Rev. **23**, 641, 1924; Derselbe, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 81, 1925; O. Sandvik, ebenda **12**, 355, 1926.

** G. J. Stoney und R. J. Moss, Proc. Roy. Soc. **25**, 553, 1877; Phil. Mag. **4**, 67, 1877.

*** H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897.

Verkleinerung der Dimensionen des drehbaren Systems (Systemgewicht 0,5 mg), die ja bei allen Instrumenten, die auf dem Prinzip der Drehwage beruhen, eine Steigerung der Empfindlichkeit bringt. Denn das Trägheitsmoment nimmt viel stärker ab als der wirksame Hebelarm, und wenn man die Schwingungsdauer konstant halten will, kann man die Direktionskraft des Aufhängefadens dem Trägheitsmoment entsprechend herabsetzen. Dabei ist aber zu beachten, daß erstens mit der Verkleinerung des Ablesespiegels der größte noch verwendbare Skalenabstand geringer wird. Zweitens spielt bei Systemen mit derartig kleinem Trägheitsmoment schon die Brownsche Bewegung* eine wesentliche Rolle und setzt der Genauigkeit eine Grenze, die noch unterhalb der durch die Größe des Spiegels bedingten Ablesegenauigkeit liegen kann. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Alle diese Konstruktionen sind auf Grund schon bekannter oder neu gewonnener Erfahrungen über den Radiometereffekt entstanden, da ja bis vor kurzem eine Theorie dieses Effektes nur für den Grenzfall niedriger Gasdrucke existierte, wo die freie Weglänge der Gasmoleküle groß gegen die Dimensionen des Radiometersystems ist. Die von mir** gegebene Erklärung des Effektes für große Drucke führte mich nun zu der Erkenntnis, daß es möglich sein mußte, die Empfindlichkeit des Radiometers wesentlich zu steigern. Dies hat sich völlig bestätigt und hat zur Konstruktion eines neuen hochempfindlichen Instrumentes geführt, das im folgenden beschrieben werden soll.

Bei großen Drucken kommen die Radiometerkräfte durch die „thermische Gleitung" zustande, eine Strömung des Gases, die an jeder ungleich temperierten Oberfläche eines festen Körpers stattfindet. Die Strömungsgeschwindigkeit ist dem Temperaturgradienten direkt und dem Gasdruck umgekehrt proportional, für verschiedene Gase außerdem proportional mit $\frac{\eta}{M}$ (η Reibungskoeffizient, M Molekulargewicht). Da nun eine Platte, auch bei gleichförmiger Heizung, stets in der Mitte wärmer wird als am Rande, muß längs ihrer Oberfläche eine Strömung vom Rande zur Mitte entstehen. Die Stromlinien biegen dann in der Nähe der Mitte von der Platte ab und kehren auf einem Wege, der von der Gestalt des Gefäßes abhängt, zum Rande zurück. Man sieht leicht, daß eine solche Strömung einen Überdruck auf der warmen Seite hervorruft, der der

* F. Zernike, ZS. f. Phys. **40**, 628, 1927.

** G. Hettner, ebenda **27**, 12, 1924; M. Czerny und G. Hettner, ebenda **30**, 158, 1924.

Geschwindigkeit der thermischen Gleitung proportional ist, und in den der Reibungskoeffizient η nochmals als Faktor eingeht. Man erkennt nun auch ohne weiteres, warum der Effekt durch eine parallel gegenübergestellte Platte vergrößert wird. Der Stromlinienverlauf ist für diesen Fall, das „Zweiplattenradiometer", aus Fig. 3 meiner Arbeit über die Radiometertheorie (l. c.) zu ersehen. Der Überdruck wird dann zwischen den Platten um so größer, je geringer ihr Abstand ist. Inzwischen ist dieser Fall für kreisförmige Platten streng analytisch von G. Fanselau* behandelt worden. Aus seiner Endformel geht hervor, daß die Kraft durch die Gegenplatte im Verhältnis $1 : 1 + \frac{3}{4}\frac{\varrho_0^2}{a^2}$ (ϱ_0 Plattenradius, a Plattenabstand) vergrößert wird.

Diese Vergrößerung des Effektes kommt für die Empfindlichkeit eines Meßinstrumentes allerdings nicht voll zur Geltung. Denn bei einem Meßinstrument wählt man den Gasdruck so, daß der Effekt sein Maximum hat. Dann ist aber die freie Weglänge von derselben Größenordnung wie die Dimensionen des Radiometersystems, und die Betrachtungen über die thermische Gleitung sind nicht mehr streng anwendbar. Für den entgegengesetzten Grenzfall, den Fall kleiner Drucke, ist die Gegenplatte ohne Einfluß. Man erkennt aus der Formel für die Maximalkraft**, daß diese auf das $\sqrt{n}$-fache steigt, wenn man die Kraft bei großen Drucken n-mal vergrößert. Natürlich bedeutet das immer noch einen großen Vorteil, und so erklärt sich der empirische Befund von Nichols.

Die Theorie der Radiometerkräfte bei hohen Drucken liefert aber nun neben der Erklärung für die Wirksamkeit der Gegenplatte noch einen zweiten, bisher nicht ausgenutzten Gesichtspunkt. Die Theorie zeigt, daß die Radiometerkraft auf eine Platte nicht der Temperaturerhöhung bzw. der mittleren Temperaturerhöhung ihrer einen Seite proportional ist, sondern dem mittleren Temperaturgefälle längs der Oberfläche, also der Temperaturdifferenz zwischen der Mitte und dem Rande. Will man also mit einer gegebenen Strahlungsenergie eine möglichst große Wirkung erzielen, so muß man die Strahlung auf die Mitte der Platte konzentrieren, um hier eine möglichst große Temperaturerhöhung hervorzurufen. Die Wirkung muß dann ein Vielfaches derjenigen werden, die man bei gleichmäßiger Verteilung derselben Strahlungsenergie auf die ganze Platte erhielte. Allerdings entspricht auch hier wieder einer

---

* G. Fanselau, Dissertation Berlin, 1927.

** G. Hettner, l. c. S. 22.

Steigerung des Effektes bei hohem Druck auf das n-fache nur eine Vergrößerung des Maximaleffektes auf das $\sqrt{n}$-fache.

Zur Prüfung dieser theoretischen Folgerung wurden zunächst Versuche mit einem Mikroskopkondensor gemacht. Durch geringe Veränderung der Linsenabstände wurde der Brennpunkt in etwa 1 mm Abstand von der vordersten planen Linsenfläche gebracht. In diesem Abstande wurde dann dieser Linsenfläche der eine Flügel eines Radiometersystems gegenübergestellt, so daß die Linsenfläche die Rolle der Gegenplatte übernahm. Es gelang auf diese Weise sofort, die bisher erreichten Empfindlichkeiten weit zu übertreffen. Da aber die Verwendung von Linsen den Anwendungsbereich eines Strahlungsempfängers sehr beschränken würde, wurde versucht, eine ähnliche Strahlungskonzentration durch Hohlspiegel zu erreichen, was natürlich viel schwieriger ist. Die Aufgabe liegt meistens so, daß die Strahlung, die aus einem Diaphragma oder einem Spektrometerspalt von höchstens etwa 15 bis 20 mm Durchmesser bzw. Länge austritt, für das Empfangsinstrument möglichst voll auszunutzen ist. Der Öffnungswinkel (d. h. Winkel zwischen der Achse und dem äußersten von einem Punkt des Spaltes ausgehenden Strahl) beträgt dabei selten mehr als etwa 6^0, die Apertur also nicht mehr als 0,09. Rechnungen und Versuche haben mir gezeigt, daß es möglich ist, ein Diaphragma unter diesen Umständen mittels zweier Hohlspiegel ohne Strahlungsverlust 10mal verkleinert abzubilden. Der Öffnungswinkel der Strahlenbündel wird natürlich hinter dem zweiten Hohlspiegel sehr groß, aber bei geeigneter Wahl der Brennweiten und Durchmesser ist es trotzdem möglich, die sphärische Aberration so gering zu machen, daß der Querschnitt des Strahlenbündels am Orte des Bildes nicht wesentlich größer wird, als das durch die paraxialen Strahlen vermittelte Bild. Der zweite Hohlspiegel muß natürlich eine sehr kurze Brennweite haben, und es ist deshalb nötig, ihn in das Meßinstrument selbst zu verlegen. Als besonders günstig ergaben sich folgende Maße:

Erster Hohlspiegel, Durchmesser 10 cm, f 20 cm.
Zweiter Hohlspiegel, Durchmesser 1,4 cm, f 0,75 cm.
Entfernung Spalt—erster Hohlspiegel 60 cm.
Entfernung erster Hohlspiegel—zweiter Hohlspiegel 27 cm.
Entfernung zweiter Hohlspiegel—Bild 0,6 cm.

Damit ist also im allgemeinen die Möglichkeit gegeben, die zur Verfügung stehende Energie auf eine recht kleine Fläche zu konzentrieren.

Die geschilderten, von der Theorie gelieferten Gesichtspunkte sowie zahlreiche Vorversuche führten schließlich zu der folgenden Konstruktion:

Ein Messinggehäuse (Fig. 1) trägt oben und seitlich zwei Kegelschliffe K_1 und K_2, außerdem besitzt es zwei seitliche Fenster, eins von 20 mm Durchmesser für den Eintritt der Strahlung (F_1), eins 8×18 mm für die Spiegelablesung (F_2). Das System S hängt an einem 6 cm langen Quarzfaden, dessen oberes Ende an einem Halter H drehbar und in der Höhe verstellbar befestigt ist. Ein kleiner an H angebrachter Arm wird von zwei an der Deckplatte des Konus K_1 angebrachten Stiften mitgenommen, so daß die Ruhelage des Systems bei geschlossenem Instru-

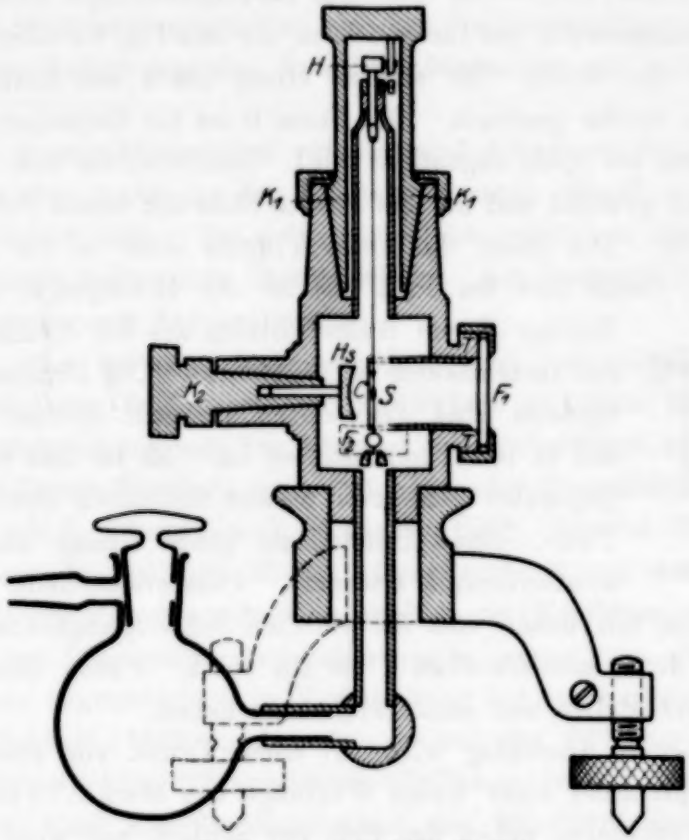


Fig. 1. ($^4/_{10}$ natürlicher Größe.)

ment verstellbar ist. In einem Abstand von 0,5 bis 1 mm vom System befindet sich die Celluloidmembran C, die als „Gegenplatte" dient und an dem Ende eines Röhrchens befestigt ist, das in den Tubus T vor Aufkitten des Fensters hineingeschoben wird. Der Hohlspiegel Hs ist in der Richtung seiner Achse verschiebbar gelagert und kann durch eine an ihm befestigte Schraube von 0,5 mm Ganghöhe, die in den Konus K_2 eingeführt ist, verschoben werden. Dieser Konus betätigt zugleich mittels eines Exzenters eine Arretierungsvorrichtung, zwei Backen, die die Achse des Systems schräg von unten fassen. Bei jeder Umdrehung wird das

System einmal arretiert und wieder freigegeben. Der Hohlspiegel kann also nur um ganze Vielfache von 0,5 mm verschoben werden, was aber völlig genügt. Unten ist an das Instrument eine Glaskugel angekittet, die zur Vergrößerung des Volumens dient und etwas Trockensubstanz enthält. Diese Kugel trägt auch den Hahn und den Schliff zum Ansetzen des Instrumentes an die Pumpleitung.

Das System besteht aus einem Aluminiumdraht von 0,25 mm Durchmesser, an den oben die Radiometerflügel, unten ein Ablesespiegel von 4 mm Durchmesser angekittet ist. Die Radiometerflügel haben, je nach dem Verwendungszweck des Instrumentes, die aus Fig. 2 a oder b ersichtliche Gestalt und Größe. Sie sind in einem Stück aus Aluminiumfolie von 0,05 mm Stärke gestanzt. Die Form b ist für diejenigen Fälle gedacht, in denen ein Spalt abgebildet wird. Die Scheiben bzw. Rechtecke sind ein wenig gewölbt und auf der hohlen Seite mit einem Schwärzungsmittel bedeckt. Die Mitte des einen Flügels steht in der Achse des Hohlspiegels; damit dies der Fall sei, ist der Hohlspiegel nebst dem Fenster F_1 um 3 mm seitlich aus der Symmetrieebene des Instrumentes herausgerückt. Die Dimensionen des Systems sind also durchaus nicht extrem klein, so daß es leicht herzustellen ist. Es ist dies ein Vorteil gegenüber den etwa 30 mal leichteren Systemen von Tear, deren Herstellung große Übung und Experimentiertechnik erfordert. Dementsprechend sind auch die Quarzfäden, mit denen man die üblichen Schwingungsdauern erhält, nicht extrem dünn, sondern etwa 3 bis 4 μ stark. Fäden dieser Stärke sind leicht herzustellen und auch käuflich zu haben.

Fig. 2.
(Natürliche Größe.)

Der maximale Ausschlag wird bei einem Druck von etwa 0,2 mm erreicht, entsprechend einer freien Weglänge von etwa 0,25 mm. Nach dem ersten Evakuieren geben das Fett der Schliffe und wohl auch das Metall selbst viel Gas ab, so daß der Druck über den gewünschten Wert steigt. Durch wiederholtes Pumpen und Ausfrieren läßt sich diese Gasabgabe aber in wenigen Tagen auf ein unschädliches Maß reduzieren, und es zeigte sich dann, daß der Druck auch nach mehreren Monaten nicht wesentlich gestiegen war, auch dann nicht, wenn die Schliffe wiederholt gedreht wurden. Übrigens ist eine geringe Drucksteigerung auch belanglos, da selbst eine Verdoppelung des Druckes nur eine Verringerung der Empfindlichkeit um etwa 20 % bewirkt.

Zur Justierung des Instrumentes bringt man zunächst mittels der Fußschrauben den einen Flügel des Systems genau in die Achse des

Hohlspiegels und reguliert die Richtung der einfallenden Strahlung so, daß das vom Hohlspiegel entworfene Bild auf diesen Flügel fällt, was man durch das Fenster F_1 direkt beobachten kann. Sodann wird mittels der in der Symmetrieebene liegenden Fußschraube der Abstand des Systems von der Membran C eingestellt. Der günstigste Abstand beträgt etwa 0,5 mm. Macht man ihn geringer, so wächst zwar die Empfindlichkeit noch ein wenig an, die Dämpfung aber auch, so daß die Umkehrpunkte undeutlich werden oder das Instrument ganz aperiodisch wird. Ferner verschiebt man durch Drehen des Konus K_2 den Hohlspiegel, bis die beste Strahlenkonzentration auf dem Radiometerflügel erzielt ist, am einfachsten, indem man den Ausschlag beobachtet und auf das Maximum einstellt.

Der 4-mm-Ablesespiegel erlaubt noch bei einem Skalenabstand von etwa 4 m eine Schätzung der Zehntelmillimeter. Freilich muß die Skale gut beleuchtet sein. Sehr bewährte sich eine von hinten mit einer Soffitenlampe beleuchtete Mattglasskale. Am bequemsten aber ist ein Ablesefernrohr mit Autokollimation.

Bei einer halben Schwingungsdauer von t sec ergab sich die mit der Hefnerkerze bestimmte Empfindlichkeit zu etwa $250\,t^3$ mm Ausschlag, umgerechnet auf 1 m Abstand der Hefnerkerze und 1 m Skalenabstand. Dieses Ergebnis ist in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie, wie G. Fanselau (l. c.) gezeigt hat*. Benutzt wurden Schwingungsdauern bis zu $t = 25$ sec. Der Vergleich mit dem im hiesigen Institut bisher stets benutzten Mikroradiometer (Kombination von Thermoelement mit Drehspulgalvanometer) ergibt, wenn man gleiche Schwingungsdauer zugrunde legt, im Verhältnis zu der von Rubens** erreichten Empfindlichkeit (1400 mm bei etwa 15 sec) das 40fache, im Verhältnis zu der von Czerny*** erreichten (3670 mm bei 16 sec) das 18fache. Oder man kann die Empfindlichkeit des Mikroradiometers mit einer Schwingungsdauer von 2,4 bis 3,8 sec erreichen. Es wurde auch ein direkter Vergleich mit einem Mikroradiometer angestellt, wobei die gesamte von einem Spektrometerspalt ausgehende Strahlung durch einen Hohlspiegel auf die Instrumente konzentriert wurde. Dieser Vergleich braucht nicht dasselbe Verhältnis zu ergeben wie der mit der Hefnerkerze, weil die Wirksamkeit des Konus des Mikroradiometers in beiden

* Die von G. Fanselau (l. c.) benutzten Zahlenwerte waren noch nicht die entgültigen; mit den jetzigen wird die Übereinstimmung noch etwas besser.

** H. Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 12.

*** M. Czerny, ZS. f. Phys. **44**, 237, 1927.

Fällen verschieden ist und bei dem hier beschriebenen Instrument ja gerade die Größe des strahlenden Objektes und der Öffnungswinkel seiner Strahlung eine wesentliche Rolle spielen. Es ergab sich aber ein Empfindlichkeitsverhältnis, das für das hier beschriebene Instrument noch günstiger war. Zu berücksichtigen ist in beiden Fällen, daß beim Radiometer der Skalenabstand nicht größer als 4 m gemacht werden kann, während beim Mikroradiometer oft mit 6 m gearbeitet worden ist. Ferner ließe sich das Mikroradiometer durch Einbau eines kleinen Hohlspiegels ebenfalls verbessern, wenn dieser auch dort nicht die spezifische Wirkung haben würde wie hier. Aber auch das Radiometer läßt noch Verbesserungen zu. Z. B. sind die obigen Empfindlichkeitswerte mit einem der käuflichen Ablesespiegel erzielt, die bei 4 mm Durchmesser etwa 0,25 mm stark sind. Es ist möglich, Spiegel von diesem Durchmesser in einer Stärke von nur 0,1 mm herzustellen. Bei Verwendung eines solchen könnte man, da der Spiegel hier einen wesentlichen Teil des Trägheitsmomentes darstellt, die Empfindlichkeit bei unveränderter Schwingungsdauer noch steigern.

Die Dämpfung der Systemschwingungen erfolgt nur durch die Gasreibung. Bei den angegebenen Dimensionen des Systems hat sie bei Schwingungsdauern von über etwa 10 sec einen sehr günstigen Wert: Das System besitzt einen deutlichen Umkehrpunkt, kommt dann aber schnell zur Ruhe. Bei kürzeren Schwingungsdauern ist die Dämpfung zu gering; wenn man mit solchen Schwingungsdauern arbeiten will, muß man das System etwas anders dimensionieren.

Was die Ruhelage betrifft, so ist das Instrument gegen mechanische Erschütterungen sehr unempfindlich, weil sich beim Bau des einfachen Systems leicht ein hoher Grad von Symmetrie erreichen läßt, so daß die vertikale Hauptträgheitsachse gut durch den Aufhängepunkt geht. Man kann selbst im hiesigen Institut, in dem die mechanischen Erschütterungen sehr stark sind, mit dem direkt auf der Tischplatte stehenden Instrument arbeiten, wenn es auf große Genauigkeit nicht ankommt. Sollen Zehntelmillimeter bei mehreren Metern Skalenabstand abgelesen werden, so ist natürlich eine Juliussche Aufhängung nötig.

Weiter zeichnet sich das Instrument dadurch aus, daß das sogenannte „Wandern", ein stetiger Gang der Ruhelage, der mit den Temperaturverhältnissen im Zimmer zusammenhängt und bei der Thermosäule und beim Mikroradiometer stets auftritt, fast vollständig fortfällt. Selbst bei einem Instrument mit 25 sec halber Schwingungsdauer differierten unter normalen Bedingungen (Fensterläden geschlossen, Heizung abgestellt)

die äußersten Lagen des Nullpunktes nur um 5 mm (Skalenabstand 2 m) voneinander, und selbst beim Öffnen der Fenster oder Anstellen der Heizung nur um etwa 30 mm. Diese Eigenschaft des Instrumentes ermöglicht die Benutzung eines Autokollimationsfernrohres, die beim Mikroradiometer ein ständiges Nachrücken des Fernrohres erfordern würde. Vor allem aber macht diese Konstanz des Nullpunktes die Verwendung des Instrumentes zu Demonstrationen in einem Hörsaale möglich, wozu das Mikroradiometer wegen des starken Wanderns nicht zu gebrauchen ist. Da in diesem Falle die extremste Empfindlichkeit nicht verlangt wird, könnte man, wenn die Lichtstärke es erfordert, einen größeren Ablesespiegel benutzen.

Beim Justieren des Instrumentes auf einer Juliusschen Aufhängung läßt sich ein Anstoßen des Systems an die Celluloidmembran schwer vermeiden. Hierdurch traten bisweilen elektrische Ladungen auf der sehr gut isolierenden Membran auf, die zu länger andauernden Störungen führten. Nachdem eine Spur einer radioaktiven Substanz in das Innere des Instrumentes gebracht worden war, kamen diese Störungen niemals wieder vor.

Was schließlich unregelmäßige Schwankungen des Nullpunktes betrifft, so beschränken sie sich, wenn das Instrument einigermaßen gegen Erschütterungen, Luftströmungen und fremde Strahlung geschützt ist, auf die unvermeidliche Brownsche Bewegung des Systems. Sein Trägheitsmoment beträgt etwa $3 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm^2 g}$; das ergibt für $t = 25$ sec eine Direktionskraft des Aufhängefadens $D = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$. Bezeichnet φ die Ablenkung aus der Ruhelage, so ergibt sich auf Grund der Beziehung

$$\tfrac{1}{2} D \overline{\varphi^2} = \tfrac{1}{2} kT$$

ein mittleres Fehlerquadrat $\overline{\varphi^2} = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$ und ein wahrscheinlicher Fehler $0{,}66 \sqrt{\overline{\varphi^2}} = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$. Dies ergibt bei einem Skalenabstand von 4 m eine wahrscheinliche Abweichung von 0,24 mm. Eine längere Beobachtungsreihe war hiermit in guter Übereinstimmung. Diese Abweichung ist mit $\frac{1}{\sqrt{D}}$, bei demselben System also mit der Schwingungsdauer proportional. Bei 15 sec bekommt man also eine wahrscheinliche Abweichung von 0,14 mm.

Die Brownsche Bewegung bildet also die Grenze der Beobachtungsgenauigkeit. Trotzdem würde es von Vorteil sein, mit den Dimensionen des Systems etwas weiter herunterzugehen. Denn eine einfache Überlegung zeigt, daß man durch eine Verkleinerung des Systems dessen

Trägheitsmoment und damit — bei konstant gehaltener Schwingungsdauer — die Direktionskraft des Fadens so stark herabsetzen kann, daß trotz der Verkürzung des Hebelarmes die Empfindlichkeit stärker wächst als die Brownsche Bewegung.

Schließlich sei noch der Vergleich mit den oben erwähnten, von Tear und Sandvik konstruierten Radiometern gezogen. Auf gleiche Auffangfläche, gleiche Schwingungsdauer und gleichen Skalenabstand umgerechnet sind die empfindlichsten die Radiometer Nr. 8, 9 und 10 von Tear. Sie sind auch — in dieser Weise verglichen — empfindlicher als das hier beschriebene Instrument. Diese Empfindlichkeit aber ist erreicht durch Systeme von extrem kleinem Trägheitsmoment. Bei einem Gewicht von 0,5 mg kann ihr Trägheitsmoment nur etwa 10^{-6} cm²g betragen*. Dies bedingt eine starke Brownsche Bewegung: Für 20 sec Schwingungsdauer und 1 m Skalenabstand (Radiometer Nr. 10 von Tear) ergibt sich ein wahrscheinlicher Fehler einer Ablesung von fast 1 mm. Damit ist die Ablesegenauigkeit etwa 15- bis 20mal geringer als hier, wodurch die höhere Empfindlichkeit mehr als wettgemacht wird. Hinzu kommt, daß es im allgemeinen schwieriger sein wird, die Strahlung auf die wesentlich kleinere Auffangfläche zu konzentrieren. Übrigens soll versucht werden, die von Tear eingeführte wärmeisolierende Platte auch bei dem hier beschriebenen Instrument zu verwenden, wovon eine weitere Empfindlichkeitssteigerung zu erwarten ist.

Herrn Institutsmechaniker Schwarz, der den Bau der Instrumente übernommen hat, danke ich für die technische Konstruktion und die sorgfältige Ausführung.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1928.

* Vgl. F. Zernike, l. c. S. 633, Anmerk. 1.

Beitrag zum Problem der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen.

Von **J. Franck** in Göttingen.

(Eingegangen am 30. November 1927.)

1. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß bei Ionisationsprozessen das abgegrenzte Elektron unter Ausstrahlung wieder vom Ion eingefangen werden kann, ehe es sich aus der Einflußsphäre des Atoms entfernt hat. Eine solche Wiedervereinigung ermöglicht eine Deutung der Anregungsfunktion im Bereich höherer Elektronengeschwindigkeiten. — 2. Es wird versucht Beobachtungen von Langmuir über das Entstehen einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung von Kathodenstrahlen in hochionisiertem Gase durch die Annahme von Dreierstößen zu deuten, die zwischen positiven Ionen, Primärelektronen und Sekundärelektronen auftreten.

Während die Untersuchungen über Wiedervereinigung von positiven und negativen Ionen in dichten Gasen schon frühzeitig zu einem gewissen Abschluß gebracht werden konnten, lagen bis in die letzte Zeit hinein fast keine sicheren experimentellen Ergebnisse über die Wiedervereinigung von positiven Ionen und Elektronen vor. Neuerdings ist dieses Problem von verschiedenen Seiten angegriffen worden. In einigen Fällen handelt es sich dabei um Arbeiten, die mehr oder minder direkt dem Studium der Wiedervereinigung gewidmet sind. Hier ist vor allem eine Arbeit von Paschen* zu nennen, der im Innern der von ihm oft zu spektroskopischen Untersuchungen verwandten Hohlkathode an Stellen sehr kleinen Potentialgefälles und hoher Konzentration von Ladungsträgern das Wiedervereinigungsleuchten von Heliumatomen direkt beobachtet hat. Die Beobachtung bestand in der spektroskopischen Aufnahme des an die Konvergenzstellen der Nebenserien des Heliums anschließenden kontinuierlichen Spektrums in Emission. Eine analoge Beobachtung über einige Serien des Quecksilbers kann man aus Spektren entnehmen, die Rayleigh** in hochionisiertem Hg-Dampf gewonnen hat, der von einem Hg-Bogen in ein Seitenrohr abströmte. Wir werden weiter unten zu besprechen haben, daß das Auftreten der Kontinua, die sich den Konvergenzstellen anschließen, nicht in jedem Falle durch echte Wiedervereinigung zustande kommen muß, aber in den genannten Untersuchungen handelt es sich offenbar um einen Teil des Leuchtens, das bei Vereinigung von positiven Ionen und Elektronen entsteht.

---

* F. Paschen, Sitzungsber. d. Pr. Akad. 1926, S. 135.

** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **108**, 262, 1925 u. **112**, 14, 1926.

Neben den genannten Untersuchungen gibt es einige Arbeiten, in denen Beobachtungen beschrieben sind, die von den Autoren zum Teil gar nicht, zum Teil auf etwas gezwungene Weise mit dem Problemkreis der Wiedervereinigung in Zusammenhang gebracht worden sind. Der Zweck dieser Zeilen ist es, auf diese Zusammenhänge hinzuweisen, da, wie mir scheint, ohne allzu viele Hypothesen sich aus ihnen einige Schlüsse über Wiedervereinigung unter Lichtemission und durch Dreierstöße ziehen lassen.

Der erste Teil ist dem Zusammenhang dieser Frage mit der von Seeliger* so genannten Anregungsfunktion gewidmet. Man versteht darunter den Gang der Intensität der Spektrallinien als Funktion der kinetischen Energie der sie anregenden Elektronen. Für diese Anregungsfunktion sind zwei Gruppen von Arbeiten zu unterscheiden, nämlich diejenige, bei der die Energie der Primärelektronen die zur Anregung der Linie nötige Mindestenergie nur wenig überschreitet, und die Gruppe, in der mit wesentlich schnelleren Elektronen gearbeitet wird.

Die mit langsamen Elektronen nach den üblichen Methoden der Elektronenstoßversuche ausgeführten Arbeiten haben als Hauptresultat ergeben, daß die Anregungswahrscheinlichkeit ein Maximum besitzt, das dicht (einige Zehntel Volt bis einige Volt) über der kleinsten Anregungsspannung liegt. Aus dem Verlauf der Kurve sollte man schließen, daß Elektronen mit einer Energie, die 10 bis 20 Volt über der kritischen Spannung liegt, schon sehr selten eine direkte Anregung der betreffenden Spektrallinien ergeben. Noch extremer liegen die Verhältnisse, wenn durch den Elektronenstoß Übergänge hervorgerufen werden, die unter der Einwirkung von Licht nach dem Auswahlprinzip nicht oder äußerst selten auftreten. In diesen Fällen ist das Gebiet einer merklichen Anregung auf einen Bereich von einigen Zehntel Volt oberhalb der kritischen Voltgeschwindigkeit zusammengedrängt.

Die mit schnelleren Elektronenstrahlen (40 bis 1000 Volt) durchgeführten Untersuchungen ergeben dagegen eine viel stärkere Lichtemission der Linien des Bogenspektrums und ersten Funkenspektrums der Atome, als man nach einer Extrapolation der oben erwähnten Kurven erwarten sollte. Überdies scheinen die Bogenlinien der Elemente ein flaches Maximum der Emission bei Anregung mit Elektronen von etwa 100 Volt zu besitzen. Diese letztere Tatsache ist zuerst von Seeliger**

* R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

** Literatur s. R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig 1927.

aus Untersuchungen der Intensitätsverteilung des Lichtes vieler Spektrallinien im negativen Glimmlicht erschlossen, später jedoch auch von Hughes und Love* aus direkten Messungen der Lichtintensität bei Bestrahlung von Gas mit Elektronen variabler Geschwindigkeit. Man kann, wie Seeliger verschiedentlich für seine eigenen Untersuchungen hervorgehoben hat, wie es aber auch für Hughes zutrifft, nicht vollkommen sicher sein, ob das Maximum der Lichtemission wirklich durch die Einwirkung der schnellen Kathodenstrahlen angeregt wird, oder ob es durch die Stöße losgelöster Sekundärelektronen bedingt ist.

Ferner hat Seeliger in letzter Zeit die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß bei seiner, eventuell auch bei Hughes' Anordnung ein Wiedervereinigungsleuchten beobachtet sei. Franck und Jordan** haben ausgeführt, daß eine gewöhnliche Wiedervereinigung zum mindesten bei den Versuchen von Seeliger nicht wahrscheinlich sei. Denn die Beobachtung bezieht sich auf ein Gebiet der elektrischen Gasentladung, in dem ein elektrisches Feld von nicht zu vernachlässigender Größe herrscht. Daher sollten die Elektronen, bevor sie auf ein Ion treffen, zu große Geschwindigkeiten erhalten, als daß die Vereinigung mit merklicher Wahrscheinlichkeit stattfinden könnte. Dieser Schluß ist nicht bindend, da die komplizierten Vorgänge einer Gasentladung noch nicht genügend geklärt sind; er wird jedoch wesentlich sicherer durch die Untersuchungen über Lichtanregung durch schnellere Kathodenstrahlen. Der Anblick lehrt, daß das Leuchten überwiegend auf die Bahn des Kathodenstrahlbündels selbst beschränkt ist. Das würde bei den herrschenden niederen Drucken nicht der Fall sein können, wenn die Wiedervereinigung das Wesentliche sei. Wegen der großen freien Weglänge finden sich Elektronen und Ionen in merklichem Abstande von der Bahn des Strahles in angenähert gleicher Menge wie in der Bahn selbst. Ferner steht mit Wiedervereinigung im Widerspruch, daß die Lichtintensität im Kathodenstrahl durch ein äußeres elektrisches Feld nicht wesentlich beeinflußt wird. Um ein Beispiel aus der Literatur zu nennen, mag auf die bekannten Versuche von Gehrcke und Seeliger*** hingewiesen werden, bei denen der Kathodenstrahl in einem elektrischen Gegenfeld auf sein Leuchten untersucht wurde. Schließlich hat Dymond**** bei

---

* A. Ll. Hughes und P. Love, Proc. Roy. Soc. **104**, 480, 1923.

** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 183.

*** E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335 u. 1023, 1912.

**** E. G. Dymond, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 804, 1927.

Untersuchungen über das Leuchten des Heliums gerade im Hinblick auf diese Fragestellung die Bedingungen so gewählt, daß eine Wiedervereinigung ausgeschlossen sein muß. Man hat also die Merkwürdigkeit zu erklären, daß die Anregungsfunktion nach einem starken Abfall bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten bei größeren Geschwindigkeiten wieder ansteigt. Ferner ist zu beachten, daß die relativen Intensitäten der Übergänge in den zwei Anregungsgebieten sich völlig verschieden verhalten. Wir beziehen uns hier wieder auf die von Dymond bei der Untersuchung des Heliums gewonnenen Resultate. Bei kleinen Geschwindigkeiten ist, wie oben erwähnt, der Übergang vom Parheliumgrundzustand zu Zuständen des Orthoheliums selten und nur auf ein enges Geschwindigkeitsintervall beschränkt (man verwechsle hiermit nicht die Intensitätsverteilung zwischen Ortho- und Parheliumspektrum in der positiven Säule, sie ist wesentlich bedingt durch die Geschwindigkeitsverteilung der anregenden Elektronen), dagegen erhält Dymond bei Benutzung von Strahlen zwischen 100 und 1000 Volt die Linien des Ortho- und Parheliumspektrums praktisch in gleicher Intensität, und beide zeigen etwa gleiche Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß das Anregungsgebiet bei kleinen Geschwindigkeiten alle die Züge zeigt, die man theoretisch für Anregungsleuchten zu erwarten hat, während das Verhalten des zweiten Anregungsgebietes bis auf die oben genannten Unstimmigkeiten sich wie ein Wiedervereinigungsleuchten verhält.

Die Diskussion über Verhältnisse bei kleinen Geschwindigkeiten kann hier übergangen werden. (Näheres siehe z. B. bei Franck und Jordan.) Im zweiten Anregungsgebiet würde durch Wiedervereinigung sich erklären lassen, daß der Anstieg im gleichen Geschwindigkeitsgebiet erfolgt, in dem die Ionisation stark wird. Ein Maximum der Lichtanregung bei etwa 100 Volt könnte man verstehen, wenn man bedenkt, daß die Wiedervereinigung mit der Stärke der Ionisation zunehmen, dagegen mit der Geschwindigkeit der mit den Ionen zusammentreffenden Elektronen abnehmen muß. Die Zahl der ionisierenden Stöße hat, wie aus einer großen Zahl von Untersuchungen folgt, ein Maximum bei etwa 200 Volt, die Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen wächst in diesem Gebiet mit der Geschwindigkeit der Primärelektronen, folglich sollte das Maximum der Wiedervereinigung unter Lichtemission tiefer liegen als das der Ionisation durch Stöße. Ferner ließe sich verstehen, daß das Par- und Orthoheliumspektrum in etwa gleicher Intensität angeregt wird. Ist der Primärakt die Loslösung eines Elektrons, so kann

man für das Zurückfallen in das System des Ortho- und des Parheliums etwa die gleiche Wahrscheinlichkeit erwarten. Trotzdem alle diese Züge wiedergegeben werden, kann es sich aber aus den erwähnten Gründen nicht um eine Wiedervereinigung mit Elektronen handeln, die sich vom positiven Ion so weit entfernt haben, daß sie dem Einfluß äußerer elektrischer Felder merklich unterworfen sind. Die Schwierigkeit kann jedoch durch die Hypothese vollkommen beseitigt werden, daß es sich hier um Wiedervereinigung von positiven Ionen mit ihren eigenen Elektronen handelt. Diese würden vom stoßenden Elektron genügend Energie übermittelt erhalten, um mit einem Überschuß kinetischer Energie vom Ion fortzufliegen, würden aber, bevor sie aus dem Wirkungsbereich ihres Ions sich entfernt haben, unter Ausstrahlung der Überschußenergie auf eine geschlossene Quantenbahn zurückkehren*. Berücksichtigt man, daß als Quantenbahnen auch die sehr hochangeregten, und vermutlich bevorzugt diese in Frage kommen, so sollte die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Strahlungsprozeß durchaus nicht klein sein gegenüber der Wahrscheinlichkeit der Ionisation. Als primärer Strahlungsakt würde die Emission der unendlich vielen Linien der Kontinua entstehen, die sich an die unendlich vielen Serienenden anschließen. Die Emission von Bogenlinien würde sich diesem Prozeß als weitere Folge anschließen. Ein solcher Prozeß sollte die gleiche Größenordnung der Wahrscheinlichkeit haben, wie ein Prozeß der normalen Wiedervereinigung bei einem Zusammenstoß. Sowohl auf ein sich dem positiven Ion näherndes Elektron wird unter dem Einfluß der Beschleunigung, die es im Kraftfeld des positiven Ions erfährt, eine Strahlungswahrscheinlichkeit induziert, wie auch auf ein sich vom positiven Ion entfernendes. Bei dem Prozeß der Ionisation passiert jedes Elektron diese Einflußzone, daher sollte ein Teil der Elektronen wieder eingefangen werden können. Man kann den beschriebenen Prozeß auch als Anregungsleuchten der Kontinua an den Serienenden beschreiben.

Wir sind zurzeit mit Untersuchungen beschäftigt, diese Kontinua unter Bedingungen zu suchen, unter denen normale Wiedervereinigung ausgeschlossen ist. Bisher liegen keine positiven Resultate vor. Vielleicht wird es nicht möglich sein, die im sichtbaren oder ultravioletten Gebiete liegenden, die allein der Beobachtung zugänglich sind, in genügender Stärke zu erzielen, da die im fernen Ultrarot befindlichen vermutlich die Hauptintensität besitzen werden. Hoffentlich kann später hierüber berichtet werden.

* Dymond erwähnt l. c. diese Möglichkeit auf eine briefliche Mitteilung des Verfassers hin.

Während es sich im ersten Teile der Arbeit um Wiedervereinigung unter Lichtemission handelte, soll nun im zweiten Teile ein Fall der Wiedervereinigung unter der Einwirkung eines Dreierstoßes, an dem zwei Elektronen und ein positives Ion beteiligt sind, besprochen werden. Dieser Prozeß, der bekanntlich die direkte Umkehrung des Prozesses der Stoßionisation ist, scheint nämlich die Deutung eines sehr interessanten Phänomens zu ermöglichen, das Langmuir* bei Untersuchungen über hochionisierte, verdünnte Gase beobachtet hat. Langmuir zeigt, daß Kathodenstrahlen, deren kinetische Energie 40 bis 200 Volt entspricht, beim Hindurchgehen durch ein hochionisiertes Gas von etwa $^1/_{1000}$ mm Druck ihre Geschwindigkeit wesentlich modifizieren. Nach einem Wege von einigen Zentimetern hat sich über ihre Translationsgeschwindigkeit eine Maxwellsche Verteilung überlagert; es kommen also Elektronen vor, deren Geschwindigkeit die der angelegten Spannung entsprechende um viele Prozent überschreitet. Eine obere Grenze der Geschwindigkeiten läßt sich nicht feststellen. Die Länge des Weges, auf dem sich die Maxwellverteilung einstellt, sowie die mittlere kinetische Energie (nach Langmuir die Temperatur der Primärelektronen) hängen ab von der Stromstärke des Kathodenstrahlbündels. Dabei ist es gleich, ob man ein Bündel Kathodenstrahlen von 20 mA oder zwei eng benachbarte von je 10 mA benutzt, solange beide Bündel gleiche Geschwindigkeiten haben. Entfernt man die Bündel voneinander, so nimmt die gegenseitige Beeinflussung ab. In einigen Zentimetern Entfernung voneinander beeinflussen sie sich nicht mehr merklich, obgleich die durch die Strahlen verursachte Gesamtionisation des Gases die gleiche bleibt. Die Temperatur der Primärstrahlen hängt ferner von der Geschwindigkeit der Elektronen ab; 40-Voltstrahlen ergeben z. B. kleinere Werte als 200-Voltstrahlen. Laufen ein 40-Voltstrahlenbündel und eines von 200 Volt eng nebeneinander her, so steigt die Temperatur des 40-Voltstrahles unter der Einwirkung des 200-Voltstrahles an, während umgekehrt diejenige des schnelleren Strahlenbündels absinkt. Die Gesamtionisation des Gases ist ungeheuer hoch, es befinden sich im Kubikzentimeter etwa 10^{13} Ionen und Elektronen; die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der Elektronen in einigem Abstand vom Kathodenstrahlbündel entspricht etwa $^1/_3$-Voltstrahlen. Im Kathodenstrahlbündel selbst haben die durch Stoß befreiten Sekundärelektronen eine wesentlich größere, von der Geschwindigkeit der Primärelektronen abhängige mittlere Geschwindigkeit. Man hat versucht, die Resultate Lang-

* I. Langmuir, Phys. Rev. **26**, 582, 1925.

muirs durch Schwingungen bzw. Schwankungen der Raumladung zu erklären. Die aufgezählten Eigenschaften des Langmuirschen Effekts und eine große Zahl hier nicht beschriebener Kontrollen scheinen diese Möglichkeit auszuschalten. Ferner haben Franck und Jordan* die Vermutung ausgesprochen, daß Stöße zweiter Art zwischen den Primärelektronen, langsamen Elektronen und Ionen den Langmuirschen Effekt verursachten. Sie gingen dabei von der Anschauung aus, daß man für ein in der Rekombination befindliches Atom sehr große Stoßradien annehmen dürfe. Dann würden die Primärelektronen trotz des niederen Druckes viele Zusammenstöße mit unter Strahlung rekombinierenden Atomen erfahren. Der damalige Deutungsversuch ergibt jedoch keine Erklärungen für die gegenseitige Beeinflussung der Strahlenbündel. Wenn es sich um Dreierstöße zwischen Primärelektronen, $^1/_2$-Voltstrahlen und Ionen handelt, so sollte die gegenseitige Einwirkung vom Abstand unabhängig sein, denn Langmuir zeigt, daß die Konzentration der langsamen Ionen und Elektronen im ganzen Rohr annähernd konstant ist. Außerdem sind die Dreierstöße zwischen den Primärelektronen, den $^1/_2$-Voltstrahlen und den positiven Ionen keine richtige Umkehrung der Stoßionisation, denn bei ihr entstehen als sekundäre Elektronen im Mittel wesentlich schnellere Elektronen. Man kommt aber, wie es scheint, zu einer alle Beobachtungen sehr gut wiedergebenden Deutung, wenn man Dreierstöße zwischen eben diesen schnelleren Sekundärelektronen, den Primärelektronen und Ionen als den wirksamen Faktor betrachtet**. Falls diese Dreierstöße zur Rekombination führen, so ist der den Primärelektronen übermittelte Energiebetrag groß, da ja die Sekundärelektronen zum Teil beträchtliche Geschwindigkeiten besitzen. Für solche großen Energieänderungen pflegt der wirksame Stoßquerschnitt klein zu sein, dem entspricht die relativ kleine Zahl von Primärelektronen, deren Energie wesentlich vergrößert wird. Andere Dreierstöße werden einen kleinen Energieaustausch zwischen den Primärelektronen und den sekundären unter dem Einfluß der Anziehung der positiven Ionen ergeben. Dieser Prozeß wird im größeren Abstand vom Ion erfolgen können und entsprechend erfährt die große Mehrzahl aller Primärelektronen kleine Energieänderungen. Den Energiegewinnen entsprechen Energieverluste der Primärelektronen, die den Sekundärelektronen zugute kommen bzw.

---

* l. c. S. 215.

** Eine Rekombination dieser Sekundärelektronen mit den Ionen durch Zweierstoß unter Ausstrahlung hat, wie aus dem Verlauf der Kontinua an den Serienenden folgt, eine äußerst kleine Wahrscheinlichkeit.

zur Ionisation von Atomen verwendet werden. Die Sekundärelektronen finden sich nur im Strahlengang selbst bzw. in seiner nächsten Umgebung und sinken, wenn man von hier nach außen fortschreitet, allmählich auf $^1/_2$-Voltstrahlen herab. Daher beeinflussen sich nur nahe benachbarte Strahlenbündel. Haben wir ein schnelles Primär-Strahlenbündel neben einem langsameren, so diffundieren die schnelleren Sekundärelektronen in den Bereich des langsamen Primärstrahls und umgekehrt. Daher gleicht sich die Temperatur der überlagerten Maxwellverteilung einem mittleren Werte an. Daß bei einer genügenden Zahl von Dreierstößen, bei denen die Primärelektronen alle möglichen Werte von Energie gewinnen oder verlieren können, eine Maxwellsche Verteilung entstehen wird, ist nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit einleuchtend. Als unbewiesene Annahme steckt in dieser Deutung nur die Voraussetzung, daß für diese Dreierstöße der wirksame mittlere Abstand groß sein kann gegenüber dem gewöhnlichen gaskinetischen Querschnitt. Es sollte möglich sein, aus einer Erweiterung der Langmuirschen Messungen die Ausbeute an Dreierstößen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Sekundärelektronen zu ermitteln und damit eine für die Gasentladungen und auch für die Thermodynamik der Sternatmosphären wichtige Größe zu messen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, November 1927.

Über die Hohlraumstrahlung und die Lichtquantenhypothese.

Von **L. Rosenfeld** und **E. E. Witmer***, z. Z. in Göttingen.

(Eingegangen am 4. Februar 1928.)

Im Anschluß an eine von L. de Broglie ausgesprochene Vermutung wird das Gleichgewicht eines Lichtquantengases untersucht, unter der Annahme, daß die Lichtquanten Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Abweichungen von der Planckschen Auffassung, sowie die Möglichkeit von Entscheidungsversuchen werden erörtert.

§ 1. Einleitung. Die neuere Entwicklung der Quantentheorie hat auf mannigfache Weise zur Erkenntnis einer tiefgehenden Analogie zwischen Licht und Materie geführt. Ihren prägnantesten Ausdruck findet diese Analogie in der zum ersten Male von L. de Broglie ausgesprochenen, kürzlich mit besonderem Nachdruck von Bohr wieder betonten, vollkommenen Äquivalenz der Wellen- und Korpuskelbeschreibungen aller Naturvorgänge. Wenn man insbesondere die Korpuskelvorstellung auf das Licht anwendet und konsequent durchdenkt, so wird man schwer der Vermutung entgehen, daß auch die Lichtkorpuskel fähig sind, durch „Zusammenstöße" Energie und Impuls auszutauschen**. Es erhellt aber, daß diese Annahme für das Verhalten einer Hohlraumstrahlung zu einigen Folgerungen führen muß, welche in Widerspruch mit der klassischen Planckschen Auffassung stehen: es wäre dann z. B. möglich, das Strahlungsgleichgewicht ohne Wechselwirkung mit Materie zu erhalten. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die eben angedeuteten Verhältnisse genauer zu untersuchen.

§ 2. Statistik des Lichtquantengases. Wir wollen zunächst in aller Kürze die Grundlage der Einstein-Boseschen Statistik, insofern sie für unsere Zwecke in Betracht kommt, diskutieren. Betrachten wir ganz allgemein N Elemente, die in einem „Kasten" derart verteilt sind, daß sie ein isoliertes System mit der Gesamtenergie E bilden. Der Gleichgewichtszustand bestimmt sich in wohlbekannter Weise aus der Variationsaufgabe

$$\delta S = 0 \tag{1}$$

(wobei S die Entropie des Systems ist), unter Berücksichtigung von gewissen Nebenbedingungen. Eine Nebenbedingung, die unter allen Umständen gilt, besagt, daß die Gesamtenergie konstant bleibt:

$$\delta E = 0. \tag{2}$$

* National Research Fellow.

** L. de Broglie, Ondes et mouvements, Paris 1926, S. 96 ff.

Was aber die Gesamtzahl N der Elemente betrifft, so gilt in gewissen Fällen

$$\delta N = 0; \tag{3}$$

aber man hat auch den Fall zu berücksichtigen, daß diese Anzahl während der betrachteten Änderung des Systems keinen festen Wert behält. Unter Einführung von Lagrangeschen Faktoren hat man also je nach den physikalischen Bedingungen zwei Variationsprobleme zu unterscheiden:

$$\delta S - \lambda \delta E + k \log \alpha \delta N = 0, \tag{4}$$

wenn beide Nebenbedingungen (2), (3) gelten, bzw.

$$\delta S - \lambda \delta E = 0, \tag{5}$$

wenn nur die Nebenbedingung (2) in Betracht kommt. Der letzte Fall läßt sich aber formal auf den ersten zurückführen, indem man in der Lösung des Variationsproblems (4) $\alpha = 1$ setzt.

Wenden wir speziell die Gleichung (4) auf den Fall eines Lichtquantengases an, so bekommen wir für die Strahlungsdichte ϱ_ν im Frequenzbereich $(\nu, \nu + d\nu)$ bei der Temperatur T folgenden Ausdruck:

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\alpha} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{6}$$

wobei sich der „Entartungsparameter" α aus dem Bestehen bzw. dem Fehlen der Nebenbedingung (3) bestimmt. Wenn nämlich die Anzahl der Lichtquanten veränderlich ist, dann ist $\alpha = 1$ zu setzen, und man erhält die Plancksche Verteilungsformel, welche die schwarze Strahlung definiert. Wenn aber die Anzahl N der Lichtquanten im Kasten bzw. ihre Anzahl n pro Volumeneinheit konstant ist (und dabei Gleichgewicht überhaupt möglich ist), dann wird α als Funktion der Lichtquantendichte n und der Temperatur T bestimmt durch die Gleichung

$$n = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{\frac{1}{\alpha} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{7}$$

Für $\alpha = 1$ bestimmt diese Gleichung die Lichtquantendichte

$$\bar{n} = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{8}$$

welche der schwarzen Strahlung entspricht, und welche wir die „schwarze Lichtquantendichte" nennen wollen.

§ 3. Der Lichtquantendampf. Nach diesen formalen Vorbereitungen wollen wir die physikalischen Verhältnisse beim Lichtquantengas näher untersuchen, unter der Grundannahme, daß Energie- und Impulsaustausche zwischen in „Berührung" kommenden Lichtquanten möglich sind; bei diesen „Zusammenstößen" bleiben selbstverständlich Gesamtenergie und Impuls erhalten. Ein Zusammenstoß hat also im allgemeinen für jedes der zusammenstoßenden Lichtquanten eine Frequenzänderung zur Folge.

Denken wir uns nun einen Kasten mit vollkommen reflektierenden Wänden, welcher zunächst eine bestimmte Anzahl von Lichtquanten, definiert durch die Lichtquantendichte n, enthalten möge. Infolge der Zusammenstöße wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, bei welchem die Lichtquantendichte konstant bleibt. Die Gleichgewichtsverteilung wird also durch die Gleichungen (6) und (7) gegeben; die Temperatur T ist durch die Gesamtenergie E eindeutig definiert. Nur wenn zufällig die vorgegebene Lichtquantendichte n gleich der schwarzen Lichtquantendichte $\bar{n}$ ist, hat man im Kasten eine schwarze Strahlung.

Lassen wir jetzt unser Lichtquantengas mit einem beliebig kleinen Stückchen irgendwelcher Substanz in Wechselwirkung treten. Es ist ausdrücklich zu betonen, daß dieses Stückchen Materie gar kein Kohlestäubchen im Sinne Plancks zu sein braucht; es darf sehr wohl z. B. nur ein Linienspektrum emittieren können. Es ist einleuchtend, daß die Materie durch Absorption (Erregung) und Emission als ein beliebig großes Reservoir von Lichtquanten (von bestimmten Frequenzen) fungiert. Falls also Zusammenstöße zwischen Lichtquanten zugelassen werden, ist das System Lichtquantengas–Materie vollkommen analog einem Dampf in Anwesenheit der kondensierten Phase; deshalb nennen wir dieses System einen „Lichtquantendampf".

Beim Lichtquantendampf fällt die Nebenbedingung (3) aus. Der Gleichgewichtszustand (Sättigungszustand) eines Lichtquantendampfes ist also die schwarze Strahlung. Wenn wir im materieleeren Kasten das Stückchen Substanz einführen, dann wird die ursprüngliche Lichtquantendichte n variieren, bis sie den Wert $\bar{n}$ erreicht hat (die Temperatur wird dabei nicht merklich beeinflußt); der Entartungsparameter α variiert entsprechend, nach Gleichung (7), von seinem Anfangswert α bis zum Endwerte 1.

Wir möchten noch flüchtig erwähnen, daß der „Wirkungsquerschnitt" der Lichtquanten sich als mit $1/\nu^2$ proportional ergibt*.

* Vgl. L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1923; G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 307, 1927.

§ 4. Vergleich mit der klassischen Auffassung. Wie man sieht, erweist sich das Verhalten eines Lichtquantendampfes als weitgehend verschieden von dem einer Hohlraumstrahlung im Planckschen Sinne.

Zunächst darf man nach Planck von keiner bestimmten Temperatur einer Strahlung im materieleeren Kasten sprechen. Ferner ist, im Falle der Wechselwirkung mit Materie, nach Planck die Temperatur der ganzen Strahlung nur dann eindeutig bestimmt, wenn der materielle Körper fähig ist, einen nicht verschwindenden Bruchteil jeder Frequenz zu absorbieren; für den Lichtquantendampf fällt diese Einschränkung weg.

Die übliche Auffassung der Hohlraumstrahlung, ohne die Annahme der Wechselwirkung zwischen Lichtquanten, kennt auch „außergewöhnliche Gleichgewichte", d. h. solche, die dem Planckschen Gesetz nicht folgen. Ein einfaches Beispiel ist das System einer Strahlung in Wechselwirkung durch Comptonprozesse mit Elektronen. Ein anderes geistreiches Beispiel hat Lewis gegeben*: eine bestimmte Anzahl von Lichtquanten mögen sich in einem materieleeren Kasten mit total reflektierenden Wänden befinden; es möge aber eine Wand, welche die Strahlung von einem materiellen Gas trennen möge, so leicht beweglich sein, daß sie Impuls von der Strahlung zum Gas und umgekehrt übermitteln kann: dann wird die Strahlung ohne direkte Wechselwirkung (Absorption und Emission) mit der Materie einen Gleichgewichtszustand erreichen. Das Gesetz dieser außergewöhnlichen Gleichgewichte wird ebenfalls durch (6) und (7) gegeben: diese Formeln sind ja unabhängig von dem physikalischen Prozeß, mittels dessen sich das Gleichgewicht herstellt.

Ein etwas verschiedenes außergewöhnliches Gleichgewicht wurde von Einstein** beschrieben; es handelt sich um eine photochemische Dissoziation; indem er als Ausgangspunkt ein erweitertes „Massenwirkungsgesetz" annahm, kam Einstein zu dem Resultat, daß „bei gegebener Gastemperatur und beliebig gegebener Strahlungsdichte (d. h. auch Strahlungstemperatur) ein thermodynamisches Gleichgewicht möglich sein soll". In dieser Untersuchung hatte er angenommen, daß nur eine bestimmte Strahlungsfrequenz an der Reaktion teilnimmt; später*** versuchte er seine Resultate auf den Fall auszudehnen, bei dem das Molekül ein endliches kontinuierliches Frequenzbereich absorbieren kann; die Annahmen, die er dann machte, scheinen uns aber mit den heute bekannten Tatsachen

* G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 471, 1927.
** A. Einstein, Ann. d. Phys. **37**, 832, 1912.
*** A. Einstein, Ann. d. Phys. **38**, 881, 1912; Journ. de phys. **3**, 277, 1913.

unvereinbar. In unserer Auffassung sind allerdings solche außergewöhnliche Gleichgewichte unmöglich, da ja nur die schwarze Strahlung mit irgend einer materiellen Substanz im Gleichgewicht sein kann.

§ 5. Experimenteller Nachweis der „Zusammenstöße" zwischen Lichtquanten. Nun entsteht die Frage, ob die hier besprochenen Wechselwirkungen zwischen Lichtquanten, falls sie existieren, überhaupt beobachtbar sind. Es ist zunächst klar, daß die elektromagnetischen Kräfte allein zu keinen solchen Wirkungen Anlaß geben: in der Tat ist dann die entsprechende Wellenvorstellung die klassische Maxwellsche Lichttheorie. Gravitationseffekte aber, nämlich Gravitationskräfte zwischen den Lichtquanten, könnten (infolge der Nicht-linearität der allgemein relativistischen Feldgleichungen) in Betracht kommen; dabei ist übrigens die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch vielleicht andere Effekte unbekannter Natur (z. B. ein Zusatzglied in den Maxwellschen Gleichungen) ihren Beitrag liefern. Allerdings sind alle diese Effekte von einer sehr kleinen Größenordnung.

Ein schönes experimentum crucis, um die Hypothese zu prüfen, hat L. de Broglie* ersonnen. Zwei senkrecht aufeinander laufende, monochromatische Lichtbündel durchkreuzen sich in einem Punkte ○; man beobachtet das von ○ in der Richtung der den Winkel der Lichtbündel halbierenden Geraden gestreute Licht. Wenn z. B. die ursprünglichen Bündel rot sind, dann wäre dieses gestreute Licht violett.

Ein anderer Versuch wäre folgender: ein Bündel, das aus Lichten von verschiedenen diskreten Frequenzen zusammengesetzt ist, wird im Brennpunkt einer achromatischen Linse konzentriert, dann durch ein Prisma analysiert. Außer den ursprünglichen Frequenzen würde man einen kontinuierlichen Hintergrund erwarten. Wenn die benutzten Frequenzen im Sichtbaren liegen, wäre natürlich bei Zimmertemperatur der Einfluß der Linse und des Prismas zu vernachlässigen, und es würden nur die Zusammenstöße im Brennpunkt für die neue Frequenzverteilung maßgebend sein. Um den Effekt zu verstärken, könnte man das Licht in den Brennpunkten mehrerer nacheinander aufgestellter Linsen konzentrieren.

Herrn Professor Born danken wir herzlich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 25. Januar 1928.

* L. de Broglie, l. c.

Messungen von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Vakuum*.

Von **Günther Mönch** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Es werden zwei neue Methoden zur Bestimmung von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Hochvakuum angegeben, die Kontaktpotentiale zwischen verschiedenen Metallen vor und nach dem Glühen des einen Versuchsbleches gemessen und der Einfluß der Wasserstoffbeladung festgestellt.

Mit der Lösung des Problems der Kontaktpotentiale zwischen Metallen ist die Schwierigkeit verknüpft, eine Metalloberfläche zu definieren oder eine Methode anzugeben, sie absolut rein herzustellen.

Früher glaubte man, genügend reine Oberflächen durch ihre Behandlung mit Glas-, Schmirgelpapier und Schaber oder durch Waschungen mit Äther, Benzin und Alkohol zu erhalten. Die Wasserschicht auf den Platten entfernte man durch den Einfluß von Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure auf den sie umgebenden Raum oder durch Kochen der Platten in Öl.

Von diesen Methoden scheinen uns heute gerade die am ungeeignetsten zu sein, die das Verschwinden der Kontaktpotentiale zur Folge hatten. J. Brown** und M. de Broglie*** erreichten diesen Zustand durch Kochen in Öl oder Vaselin und H. Greinacher**** durch vorheriges Erwärmen des Phosphorpentoxydgefäßes bei unmittelbarer Nähe der Versuchsplatten und Durchblasen eines Gasstromes vom Phosphorpentoxyd zu den Platten. Sie erhielten dadurch nicht reine Oberflächen sondern sicherlich gleichmäßig verunreinigte.

Man weiß jetzt, daß außer den groben Verunreinigungen, die zum Teil durch derartige Behandlungen behoben werden, absorbierte und okkludierte Gase im Metall einen Einfluß auf das Kontaktpotential ausüben. Daher finden bei neueren Arbeiten die Messungen an Blechen im Vakuum statt, die entweder geschabt † oder geglüht †† worden sind.

---

* Berliner Dissertation.

** Phil. Mag. **6**, 591, 1903.

*** C. R. **152**, 696, 1911.

**** Ann. d. Phys. **16**, 708, 1905.

† H. Beil, Ann. d. Phys. **31**, 849, 1910; A. E. Hennings, Phys. Rev. **4**, 228, 1914; R. A. Millikan, Phys. ZS. **17**, 217, 1916.

†† R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924.

Das Schaben berücksichtigt nicht den Einfluß der okkludierten Gase, hingegen erscheint uns heute das Glühen der Metalle im Hochvakuum als einziges Mittel, Wasserhaut, Fette, Oxyde und Gase zu zerstören oder zu entfernen.

Die einzige Arbeit, die in dieser Richtung vorliegt, ist die von R. Vieweg. Sie hat den Nachteil, daß der Verfasser eine Röhre mit Kittstellen benutzt, die beim Glühen der Metallfolien so viel Gas abgeben, daß der Druck auf 10^{-4} bis 10^{-3} mm Hg steigt. Eine Arbeit, die den weitgehenden Bedingungen der modernen Vakuumtechnik genügt, liegt nicht vor. In diese Lücke soll vorläufig die vorliegende Arbeit treten.

Methoden. Zur Messung der Kontaktpotentiale gibt es zwei oft benutzte Methoden: Lord Kelvins und die mit Hilfe einer radioaktiven Substanz.

Nach Kelvin mißt man die bei der Trennung der Platten des Voltaschen Fundamentalversuches entstehende Differenz durch die vor der Trennung angelegte Spannung, die gerade so groß sein muß, daß sie beim Trennen der Platten die Aufladung kompensiert. Die gemessene Hilfsspannung ist von der Größe der Kontaktpotentialdifferenz mit negativem Vorzeichen.

Die andere Methode benutzt die ionisierende Wirkung einer radioaktiven Substanz und mißt direkt die elektromotorische Kraft zwischen den Platten. Ihr Nachteil ist die Notwendigkeit einer Gasfüllung des Versuchsrohres. Dieser Umstand macht die Methode ungeeignet, die Abhängigkeit des Kontaktpotentials von der Gasbeladung der Metalle festzustellen.

Eine dritte Methode verwendet Rothe*. Er geht von dem Gedanken aus, daß ein schwacher, keine Raumladung erzeugender Elektronenstrom, der sich zwischen einem glühenden Metall und einer gegenüberstehenden Elektrode nur durch die thermische Energie bildet, seinen Sättigungswert sofort erreicht. Der Knick der Kurve beim Übergang vom linearen Anstieg zum Sättigungsstrom liegt auf der Ordinate, längs der die angelegte Spannung gleich Null ist. Im Falle einer Kontaktpotentialdifferenz verschiebt sich der Sättigungsknick von der Ordinate um deren Betrag.

In der vorliegenden Arbeit finden zwei Methoden Anwendung, die den Wert der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen ebenfalls mit Hilfe des Elektronenstromes zu bestimmen gestatten.

* H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

1. Methode

Erklärung der Methode. Man bestimmt die Spannung V_0 zwischen dem Gitter und einer Äquipotentialglühkathode, bei der gerade keine Elektronen mehr das Gitter erreichen. Bei einer Zusatzspannung von V_1 Volt treten die Elektronen mit der Höchstgeschwindigkeit V_1 Volt durch das Gitter. Sucht man nun die Gegenspannung V_2 zwischen Gitter und Anode auf, die gerade keine Elektronen mehr zur Anode kommen läßt, so mißt $V_2 - V_1$ die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Anode und Gitter, d. h. die Geschwindigkeitszu- oder -abnahme der Elektronen in Volt.

Versuchsanordnung. Das Versuchsrohr (Fig. 1) hatte im Innern auf einem Glasfuß einen Glühfaden, ein zylinderförmiges Gitter und eine Zylinderanode konzentrisch befestigt. Der Glühfaden war ein 0,1 mm starker Platindraht, der in der Mitte einen dünnen Überzug von CaO hatte. Das Gitter war ein Kupferzylinder (3,8 cm Länge, 8 mm Durchmesser, 0,1 mm Blechstärke), in den rings herum bis auf zwei schmale Stellen ein Spalt von 0,4 mm geschlagen worden war. Die Anode bestand aus Nickel (3,2 cm Länge, 12 mm Durchmesser, 0,1 mm Blechstärke). Die Versuchsröhre war über eine Ausfrierschlange an zwei parallel geschaltete Volmer-Aggregatpumpen angeschlossen.

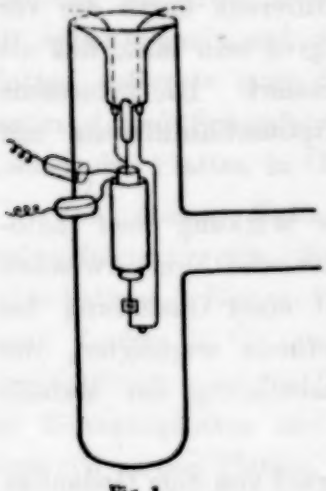


Fig. 1.
Versuchsrohr zur Bestimmung des Kontaktpotentials Cu/Ni nach der ersten Methode.

Meßanordnung und Verfahren. Die Bestimmung der Spannung V_0, bei der die Elektronen das Gitter mit der Geschwindigkeit 0 erreichen, geschah durch die Potentiometerschaltung I (Fig. 2), während die Platinkontaktschalter 1 a und 1 b geschlossen waren. Ging das Galvanometer auf den Nullpunkt zurück, so war die Spannung V_0 gefunden. Die Verbindungen 1 a und 1 b wurden nun gehoben und 2 geschlossen.

Jetzt lag zwischen dem Glühfaden und dem Gitter dieselbe Spannung. Wurde V_0 um den Wert V_1 erniedrigt, d. h. befand sich zwischen Gitter und Glühfaden die angelegte Spannung $V_0 - V_1$, so traten die Elektronen mit der Geschwindigkeit V_1 aus dem Gitter aus. Mit Hilfe der Potentio-

meterschaltung II wurde das System Gitter–Kathode um V_2 Volt im Niveau gehoben, wodurch das den Elektronenstrom messende Elektrometer auf den Nullpunkt zurückging. $V_2 - V_1$ gab die Größe des Kontaktpotentials an.

Das benutzte Galvanometer war ein hochempfindliches Instrument von Hartmann & Braun (innerer Widerstand 2400 Ohm, Empfindlichkeit $8{,}4 \cdot 10^{-11}$ Amp.), das Elektrometer ein in Quadrantschaltung (mit 120 Volt Nadelspannung) gebrauchtes Dolezalek-Instrument mit der Empfindlichkeit 3000 Skalenteile pro Volt. V_1 und V_2 waren 10 Ohm-Instrumente von Siemens, Empfindlichkeit $^1/_{1000}$ Volt.

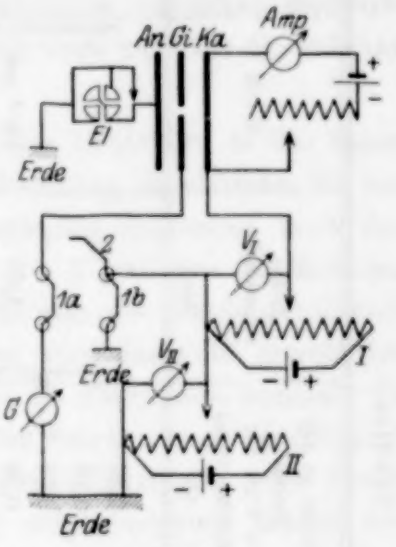


Fig 2.
Schaltskizze zur ersten Methode.

Eigenarten der Methoden. Die Schwierigkeit, mit dieser Methode brauchbare Ergebnisse zu erzielen, lag in dem störenden Einfluß der von dem Glühfaden emittierten Ionen. Die Geschwindigkeitsverteilungskurven näherten sich nicht tangential dem Werte 0, sondern setzten sich in negativer Richtung fort, überschnitten also die Abszisse. Die Ergebnisse wurden dadurch vollkommen verzerrt (diese Erscheinung ist nicht mit der des schlechten Vakuums zu verwechseln, denn es ergab sich eine Sättigungskurve der Ionen entsprechend derjenigen für die Elektronen). Um die Genauigkeit der Methode bis auf $\pm\,^1/_{20}$ Volt zu steigern, mußte die Röhre einige Stunden lang unter andauerndem Pumpen auf 350 bis 400° erwärmt und der Glühfaden lange Zeit geglüht werden. Während der Messung tauchte die Gefrierschlange und die Röhre soweit wie möglich in flüssige Luft.

Ergebnisse. Die Tabelle 1 gibt die Resultate der Versuche wieder, die hintereinander ausgeführt wurden. Beim ersten Male schwankt das bestimmte Kontaktpotential $V_2 - V_1$ mit den für V_1 gewählten Werten (am „Mac Leod“ wird der Druck 10^{-5} mm gemessen). Die zweite Bestimmung von $V_2 - V_1$ ergibt im Mittel den Wert 3,6, ohne daß man den Einfluß verschiedener V_1-Werte bemerkt. Der dritte Versuch ergibt gemittelt den Wert $-3{,}6$, ein Umstand, der nicht auf Zufälligkeit beruht und noch eine Besprechung nach den Ergebnissen der zweiten Methode erfährt.

Tabelle 1.

Strom am Gitter = 0 bei der Gegenspannung V_0	Zwischen Gitter und Glühfaden angelegte Spannung V_0-V_1	Geschwindigkeit der durch das Gitter tretenden Elektronen V_1	Strom an der Anode = 0 bei der Gegenspannung V_2	Glühstromstärke Amp.	Druck	Kontaktpotential zwischen Gi/An = Cu/Ni V_1-V_2	Gemittelter Wert Kontaktpotential Cu/Ni
+ 0,9	0,0	0,9	0,38			0,52	
0,9	+ 0,2	0,7	0,18			0,52	
0,9	+ 0,3	0,6	0,22			0,38	
0,9	+ 0,38	0,52	0,25	1,86	10^{-6} cm	0,27	**0,36**
0,9	— 0,1	1,0	0,65			0,35	
0,9	— 0,2	1,1	0,8			0,3	
0,9	— 0,3	1,2	1,0			0,2	
1,5	0,0	1,5	1,2			0,3	
1,4	0,0	1,4	1,1			0,3	
1,5	+ 0,2	1,3	0,9			0,4	
1,5	+ 0,3	1,2	0,9	2,1	McLeod klebt	0,3	**0,35**
1,5	— 0,3	1,8	1,4			0,4	
1,5	— 0,2	1,7	1,35			0,35	
1,5	— 0,5	2,0	1,6			0,4	
Am folgenden Tage							
0,8	0,0	0,8	1,1	1,78	McLeod klebt	— 0,3	
0,8	— 0,8	1,6	2,0			— 0,4	
0,5	0,0	0,5	0,8	?	McLeod klebt	— 0,3	**— 0,36**
0,5	+ 0,2	0,3	0,7			— 0,4	
0,5	+ 0,7	0,2	1,6			— 0,4	

2. Methode.

Die Anordnung wurde bei den folgenden Messungen wegen der unbefriedigenden Empfindlichkeit und der zahlreichen Fehlmessungen zugunsten einer anderen verlassen, wobei aber ein für sie charakteristischer Vorzug aufgegeben werden mußte. Während alle bekannten Methoden das Kontaktpotential nur als eine Differenz von zwei Messungen zu bestimmen gestatten, die je eine Unbekannte enthalten, welche durch Subtraktion herausfällt $(A - X) - (B - X) = (A - B)$, erhält man es nach der obigen Methode direkt nach der gemessenen Geschwindigkeitszu- oder -abnahme der Elektronen. Die den folgenden Versuchen zugrunde liegende Anordnung gestattet die Bestimmung auch nur nach der Bildung der Differenz.

Erklärung der Methode. Die von dem Glühfaden in den Raum zwischen Gitter und Anode eintretenden Elektronen durchlaufen bis zur Anode, abgesehen von der von außen angelegten Spannung, noch das Feld, das von der Kontaktpotentialdifferenz $A-X$ zwischen den Metallen des Gitters und der Anode herrührt. Ersetzt man die Anode durch eine entsprechende aus einem anderen Metall, so wird das Feld gewöhnlich einen anderen Wert bekommen $(B-X)$ und die Elektronen nunmehr im Vergleich zum ersten Elektrodenmetall um den Betrag $A-B$ beschleunigt oder verzögert. Da dieser Zusatz der Geschwindigkeit für jeden Punkt der durch eine angelegte Gegenspannung aufgenommenen Kurve der Elektronengeschwindigkeitsverteilung gilt, so muß die Kurve im zweiten Falle parallel zu der ersten um den Wert des Kontaktpotentials verschoben sein.

Versuchsanordnung. Das Versuchsrohr enthielt einen verschiebbaren, aus zwei verschiedenen Metallen zusammengefügten Meßzylinder (Fig. 3, MZ) in koaxialer Anordnung zum Gitter. Da als Anwendung der Methode die Kontaktpotentialbestimmung geglühter Metalle gedacht war, so mußte das Rohr eine Verschiebungsvorrichtung enthalten, mit der die Anode in die zum Messen und Glühen notwendige Lage geführt werden konnte. Ein zweiter Anodenzylinder (HZ), der nicht geglüht wurde, diente dazu, eine Beeinflussung des Gitters infolge von Gasabgabe des Meßzylinders während des Glühens festzustellen.

Die Verschiebungs- und Glühvorrichtungen wurden in einem Rohr ausprobiert, das mit Hilfe eines Schliffes jederzeit eine Umänderung der Innenteile zuließ. Das bei den Hauptmessungen verwandte Rohr war bis auf das Ansatzrohr zur Pumpleitung vollständig zugeschmolzen.

Glühfaden und Gitter. Die Stellung und Abmessungen der von der Röhre eingeschlossenen Teile sind aus der Fig. 3 zu ersehen. Um den ausgespannten Platinglühfaden (0,1 mm Durchmesser) hing das an einem der Zuführungsdrähte befestigte „Gitter“: ein Zylinder aus Kupferblech (8 mm Durchmesser, 5 cm Länge), in dem 1,25 cm von dem unteren Rande ein Spalt von 0,1 mm ringsherum geschlagen worden war. Die

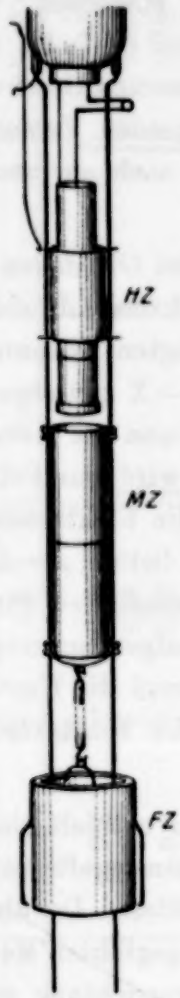


Fig. 3.

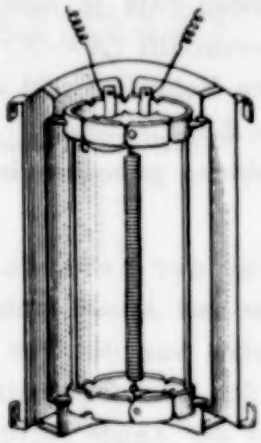


Fig. 4.

Fig. 3. Anordnung der Versuchsbleche zur Bestimmung der Kontaktpotentiale nach der zweiten Methode.

Fig. 4. Ofen zum Ausglühen der Meßzylinder. (Nach der Entfernung der vorderen Hälfte des doppelten zylinderförmigen Strahlungsschutzes.)

untere Öffnung des Gitters bedeckte ein Kupferhütchen zur Vermeidung von Störungen durch Streuelektronen. Durch die Befestigung des Zylinders an dem Zuführungsdraht des Glühfadens befand es sich immer mit ihm auf dem gleichen Potential.

Anoden. Das Gitter war von zwei verschiebbaren Anodenblechen umgeben, dem Hilfs- und dem Meßzylinder. Der Meßzylinder (*MZ*) bestand aus zwei nach dem Punktschweißverfahren zusammengefügten

Zylindern aus verschiedenem Metall [Ni, Fe, Cu, im Vakuum geschmolzen von Heraeus (Hanau), je 12 mm Durchmesser, 25 mm Länge, 0,1 mm Blechstärke, Au 0,2 mm Blechstärke, Feingehalt 999,9/1000, Pt 0,05 mm Blechstärke, Pt und Au von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt], die, so verbunden, immer gleiche Behandlung erfuhren. Ihre Verschiebung geschah längs zweier Nickeldrähte. Als Hilfszylinder (*HZ*) war ein Kupferblech (12 mm Durchmesser, 20 mm Länge, 0,1 mm Blechstärke) gewählt, dessen Verschiebung gleichfalls durch die Nickeldrähte geführt wurde. Es ruhte auf dem Meßzylinder, wenn dieser vor dem Spalt des Gitters stand, und fiel durch sein eigenes Gewicht in die Meßlage vor den Spalt, wenn der Doppelzylinder abwärts gezogen wurde. Er kam dabei stets in die gleiche Lage, da ein schmaler, an ihm befestigter Blechstreifen auf einen Draht stieß, der an einem der drei Glashörner des Röhrenfußes (Fig. 3) eingeschmolzen und mit der Elektrometerzuleitung verbunden war.

Verschiebungsvorrichtung. Die Führungsdrähte waren in die anderen zwei Hörner eingeschmolzen. Sie liefen fast bis zum Abschluß des unteren Röhrenansatzes, wobei beim Eintritt in den engen Teil durch je eine Locnführung in dem kleinen ringförmigen Deckelblech eines hier eingeklemmten Nickelzylinders (*L Z*, Fig. 5) eine ungewünschte Verrückung verhindert wurde.

Die Verschiebung der Meßzylinder geschah elektromagnetisch. Zu diesem Zweck verengte sich der untere Teil der Röhre zur Aufnahme eines eisernen Führungszylinders (*FZ*, Fig. 3 und Fig. 5). Damit er sich in jeder Lage im Gleichgewicht befand, waren Stahlfedern an ihm angeschweißt, die eine genügende Reibung erzeugten.

Die Verschiebung des Führungszylinders, der mit dem Meßzylinder durch einen Glasstab fest verbunden war, geschah mit Hilfe einer über das Rohr geschobenen Induktionsspule, 7 bis 10 cm tiefer, so daß der Doppelzylinder in die zum Ausglühen der Bleche bestimmte Vorrichtung gelangte.

Glühvorrichtung. Der Ofen hatte im Innern ein Quarzgerüst von der in Fig. 4 abgebildeten Form. Die in den oberen Rand eingefügten Kerbe dienten zur Aufnahme eines um den Rand herumlaufenden Platindrahtes (0,3 mm Durchmesser), der die leitende Verbindung zur nächsten Kerbe bildete und wie beim vorhergehenden einen kleinen Haken trug, woran die zum Ausheizen benutzten Wolframspiralen (in der Figur nur eine gezeichnet) befestigt werden konnten. Die Wolframspiralen (0,2 mm Drahtdurchmesser, 2 mm Spulendurchmesser, 90 cm Drahtlänge)

wurden bei dieser Art hintereinander geschaltet, wodurch die zum Glühen nötige Energie durch 0,3 mm starke Platineinschmelzungen zugeführt werden konnte (beim Parallelschalten wären 20 bis 30 Ampere nötig gewesen).

Die beiden Zuführungsleitungen zwischen den sechs Wolframspiralen, die je eine Länge von 5 cm hatten, waren an einem Rande des Quarzgestells mit zwei Nickelmanschetten befestigt, die nur durch einen kleinen Quarzkegel (s. Fig. 4) voneinander getrennt waren. Die vier an jedem Rande eingeschmolzenen Kegel bezweckten die Möglichkeit einer Befestigung und Isolierung des Strahlungsschutzmantels. Diesen umgab ein zweiter Strahlungsschutzzylinder, gleichfalls aus Nickelblech von 0,1 mm Stärke (vakuumgeglühtes Metall), dessen Fortsätze unten auf einer Einstülpung der Röhre ruhten und den gleichmäßigen Abstand des Quarzgestells von der Glaswand wahrten. Der Ofen war außerdem oben und unten mit einer Kreisringscheibe bedeckt, die gerade die für den Ein- und Austritt des Meßzylinders nötige Öffnung frei ließ. (In der Figur nicht gezeichnet.)

Wurde der Ofen in Betrieb gesetzt, so erwärmte sich die Glaswandung trotz der zwei Strahlungszylinder so stark, daß eine Kühlvorrichtung angebracht werden mußte.

Röhrentypen. Bei den endgültigen Messungen wurden hauptsächlich zwei Röhrentypen benutzt. Die eine ermöglichte das Einführen der Metallteile durch einen Schliff, die andere war vollständig zugeschmolzen (Fig. 5). Der Schliff hatte in der Mitte seines Mantels ringsherum eine Wulst, die über ein Ausfriergefäß mit der Vakuumleitung verbunden war. Das von dem oberen Teil des nur zur Hälfte eingefetteten Schliffes in die Wulst diffundierende Gas wurde hier abgesaugt, da der Weg zum Innern der Röhre nur über einen sehr großen Diffusionswiderstand führte.

Das Versuchsrohr stand über eine möglichst kurze Rohrleitung von 3 cm Durchmesser über ein Ausfriergefäß und einen sehr großen Hahn mit einem T-Stück in Verbindung (Fig. 5). Hier mündeten die Ansätze von zwei Volmer-Aggregatpumpen und ein Rohr hinein, das in flüssige Luft tauchte. Ein vierter seitlicher Ansatz mit Ausfrierschlange diente zum Einleiten des Wasserstoffs.

Eine besondere Abzweigung für die Druckmessung wurde entfernt, da das „Mac Leod“ stets Klebevakuum anzeigte. Die Erscheinung des Sättigungsstromes ohne Stoßionisation war ein genügendes Kriterium für einen kleineren Druck als 10^{-6} mm Hg.

Meßanordnung und -verfahren. Schaltung. Die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungskurve geschah durch Anlegen der veränderlichen Spannung eines Potentiometers (Fig. 6) an das Gitter bei konstant gehaltener Glühtemperatur. Das Merkmal hierfür war der unveränderte Ausschlag eines Voltmeters V_2 (Siemens-10-Ohm-Instrument, Empf. $^1/_{1000}$ Volt), das die Spannung an den Enden des Glühfadens anzeigte. Zur Bestimmung des Elektronenstromes diente ein Dolezalek-Quadrantelektrometer (bei 120 Volt Nadelspannung Empf. 3000 Skalenteile pro Volt). Es war nach den Juliusschen Bedingungen und durch einen geerdeten Blechmantel elektrostatisch geschützt aufgehängt. Von der Anode über den Erdschlüssel zum Quadranten führte ein dünner Kupferdraht, der von einem geerdeten Messingrohr durch Bernstein isoliert war. Die auftretenden Kriechströme wurden durch Schellack- und Paraffinüberzüge unterdrückt.

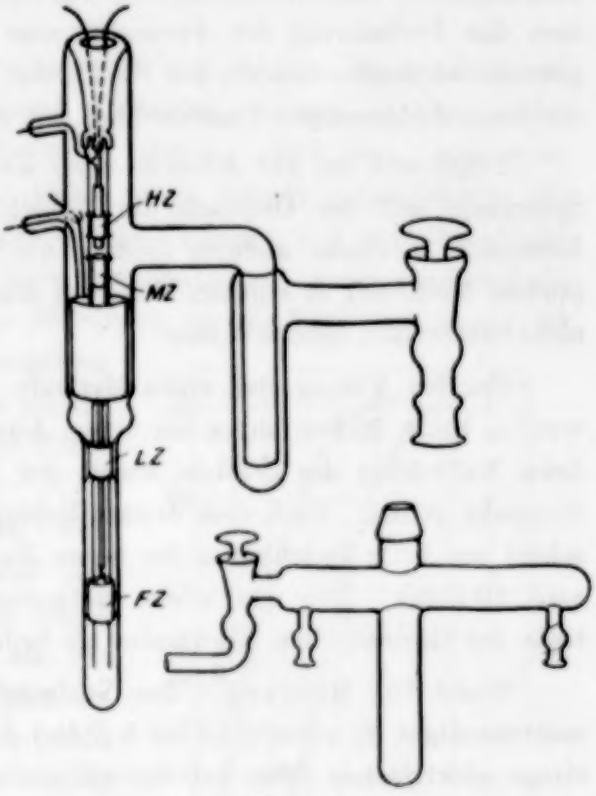


Fig. 5.
Versuchsrohr zur Bestimmung von Kontaktpotentialen nach der zweiten Methode und die zugehörige Rohrleitung zu den Pumpen.

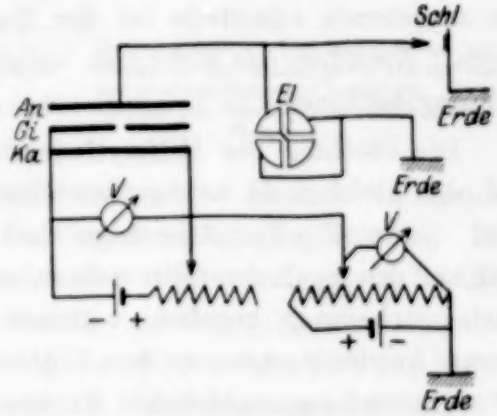


Fig. 6.
Schaltskizze zur zweiten Methode.

Meßarten. Die Bestimmung der Aufladung eines Elektrometers kann auf zwei Arten geschehen: Entweder mißt man die Ausschläge in einer bestimmten Zeit oder die verschiedenen Zeiten, in denen ein festgesetzter Ausschlag erreicht wird.

Theoretisch ist die erste Methode genauer, da sich für eine bestimmte Zeit immer das gleiche Vielfache einer Periode der Eigenschwingung des Elektrometers dem Ausschlag überlagert. Dafür ist der Augenblick, in dem das Fadenkreuz des Fernrohrs eine festgesetzte Marke durchläuft, genauer zu bestimmen als der Punkt der schnell vorbeilaufenden Skale, der beim festgesetzten Pendelschlag mit dem Fadenkreuz zusammenfällt.

Trägt man auf der Abszisse eines Koordinatensystems die angelegte Spannung, auf der Ordinate die Ausschläge des Elektrometers (erste Methode), in einem anderen System hierfür die reziproken Zeiten auf (zweite Methode), so ergeben sich zwei Kurven, die sich in ihrem Verlauf nicht wesentlich unterscheiden.

Um den Vorzug der einen Methode vor der anderen festzustellen, wurden beide Meßverfahren bei einem Ausschlag gleichzeitig angewandt. Beim Nullschlag des Pendels wurde der Erdschlüssel gehoben und die Stoppuhr gelöst. Nach dem dritten Schlag (6 Sek.) der Ausschlag beobachtet und beim Durchlaufen der festen Marke die Uhr gestoppt (ungefähr nach 10 Sek.). Von den beiden Methoden erwies sich die Zeitmessung trotz des theoretischen Einwandes als bedeutend zuverlässiger.

Gang der Messung. Zur Vorbereitung der Messung gehörte ein mehrstündiges Erwärmen (3 bis 5 Stdn.) der Röhre auf 350 bis 400° mit einem elektrischen Ofen bei fortwährender Tätigkeit der Pumpen und Kühlung der zwei Ausfrierstellen mit flüssiger Luft. (Das Erwärmen mußte bei der Röhre mit Schliff fortfallen.) Noch im erwärmten Zustande wurde der Leitungsdraht vom Quadrant zur Anode verlötet und die ihn umgebende Glasstelle bei der Durchschmelzung mit Paraffin überzogen. Nachdem das Rohr sich vollständig abgekühlt hatte, konnte die Messung beginnen.

Die Stellung des Hilfszylinders während der Messung war jedesmal die gleiche, da er bei der Abwärtsbewegung auf einen Anschlag stieß (siehe Fig. 3). Die Lage des Meßzylinders, wenn sein unterer Teil vor den Spalt des Gitters kam, war durch die höchst mögliche Aufwärtsverschiebung gegeben, während die immer gleiche Stellung des oberen Anodenbleches vor dem Gitterspalt durch Visieren über zwei an der Glaswandung angebrachte Marken erreicht wurde. Eine mehrmalige Messung nach verschiedenen aufeinanderfolgenden Einstellungen unter sonst gleichen Bedingungen ließ keine Abweichungen beobachten.

Das Glühen der Metalle geschah mit Unterbrechungen. Es wurde 5 Min. lang geglüht, darauf 10 Min. lang gewartet. Die wirkliche Glüh-

dauer betrug also nur den dritten Teil der in den Tabellen 2 bis 7 eingetragenen Zeiten.

In der Zeit einer Meßreihe (2 bis 6 Tage) wurde ohne Unterbrechung mit flüssiger Luft gekühlt.

Mußten die Anodenzylinder ausgewechselt werden, so geschah dies bei dem einen Rohr durch Öffnen des Schliffes, an dem im Innern alle Metallteile außer dem Ofen befestigt waren. Bei dem zusammengeschmolzenen Rohr wurde der untere enge Ansatz aufgesprengt, der Führungszylinder FZ, der eingeklemmte Zylinder LZ mit den Lochführungen und schließlich die Anode herausgezogen. Analog wurde beim Einsetzen verfahren. — Machten Störungen an der Glühvorrichtung die Herausnahme des Ofens nötig, so gelang dies durch den Schliff. Bei dem schliffosen Typ mußte das Rohr und der Rohransatz aufgesprengt werden.

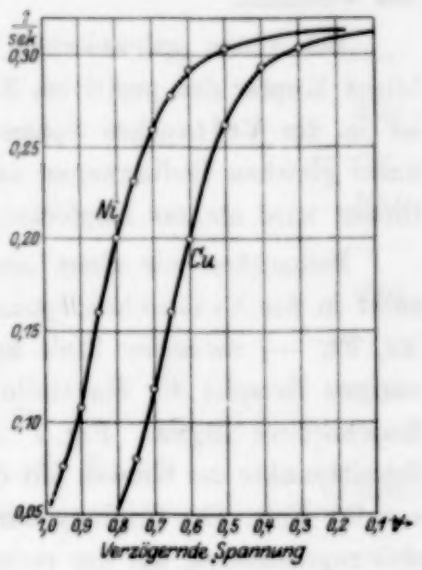


Fig. 7.
Sättigungskurve: Elektronenstrom zur Anode in der Abhängigkeit von der angelegten verzögernden Spannung. Zwei Kurven für Anoden aus verschiedenen Metallen.

Eigenarten der Methode. Von den ausprobierten Methoden zur Bestimmung der Kontaktpotentiale zeigte sich die zuletzt beschriebene als die brauchbarste. Sie wurde in Zylinder- und Plattenanordnung ausgeführt, wobei den zylinderförmigen Blechen der Vorzug gegeben werden mußte. Immerhin bot die praktische Gewinnung der parallel verschobenen Kurven noch genug Schwierigkeiten. Parallele Kurven bedingten die genaue Wahrung der gleichen Abmessungen und Abstände der zwei Meßzylinderhälften. Die Empfindlichkeit war dabei so groß, daß sie mit den plattenförmigen Anoden nie erreicht wurde. Die Messung ergab stets Kurven verschiedener Neigung. Bei sorgfältig über ein und dieselbe Stelle eines Stabes gebogenen Blechen und möglichst symmetrischer Anordnung um den Glühfaden ergaben sich schließlich Kurven wie die der Fig. 7. (Der untere Teil der Kurve der sich tangential der Abszisse nähert, ist hier fortgelassen, da der Abstand zweier paralleler Kurven in Richtung einer Geraden, die von ihnen unter einem spitzen Winkel geschnitten wird, ungenau festzustellen ist.) Durch Verengung des Gitterspalts war erreicht worden, daß der S-förmige Teil der Kurve innerhalb 1 Volt verlief, der lineare Anstieg sogar innerhalb

0,3 Volt. Dabei ergab sich eine Empfindlichkeit der Methode von $^1/_{100}$ Volt, die sich meist als unnötig erwies.

Ergebnisse der Messungen. Zur besseren Übersicht der Versuchsreihe denken wir uns durch die erhaltenen parallelen Kurven in beliebiger Höhe (die Höhe ist beliebig, weil die gemessenen Kurven überall den gleichen horizontalen Abstand haben) eine horizontale Gerade gelegt. Dann ergeben sich auf ihr zwei Schnittpunkte, deren Entfernung das Kontaktpotential angibt. Dieses Verfahren wenden wir bei hintereinander folgenden Messungen an. Die Untereinanderstellung der erhaltenen Bilder zeigt anschaulich die Änderung der Kontaktpotentiale im Laufe des Versuchs.

Bei einem galvanischen Element mit Kupfer- und Zinkelektroden bildet Kupfer den positiven, Zink den negativen Pol, d. h. die Zinkplatte ist in der Voltaschen Spannungsreihe positiver. Dies sagt aber, daß unter gleichen Bedingungen zur Zinkanode ein größerer Elektronenstrom fließen wird als zur Kupferanode.

Betrachten wir einen analogen Fall: Nickel und Kupfer. Nickel steht in der Voltaschen Spannungsreihe (+ Zn, Pb, Sn, Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, —) zwischen Zink und Kupfer und nimmt somit in unserem vorigen Beispiel die Zinkstelle ein. Die Nickelkurve muß links von der Kupferkurve liegen. Fig. 7 zeigt uns die erwartete Stellung. Die Schnittpunkte der Kurven mit der wagerechten Geraden hat die Entfernung von 0,2 Volt. Die Stellung der Metalle auf der linken Seite bedeutet ein elektropositiveres, auf der rechten Seite ein elektronegativeres Verhalten.

Tabelle 2 enthält die I. Meßreihe an der Röhre mit Schliff.

1. Die eingesetzten Bleche haben gegeneinander das Kontaktpotential Ni/Cu 0,24 Volt. (Vieweg bestimmt nach dem Einsetzen 0,23 Volt.)

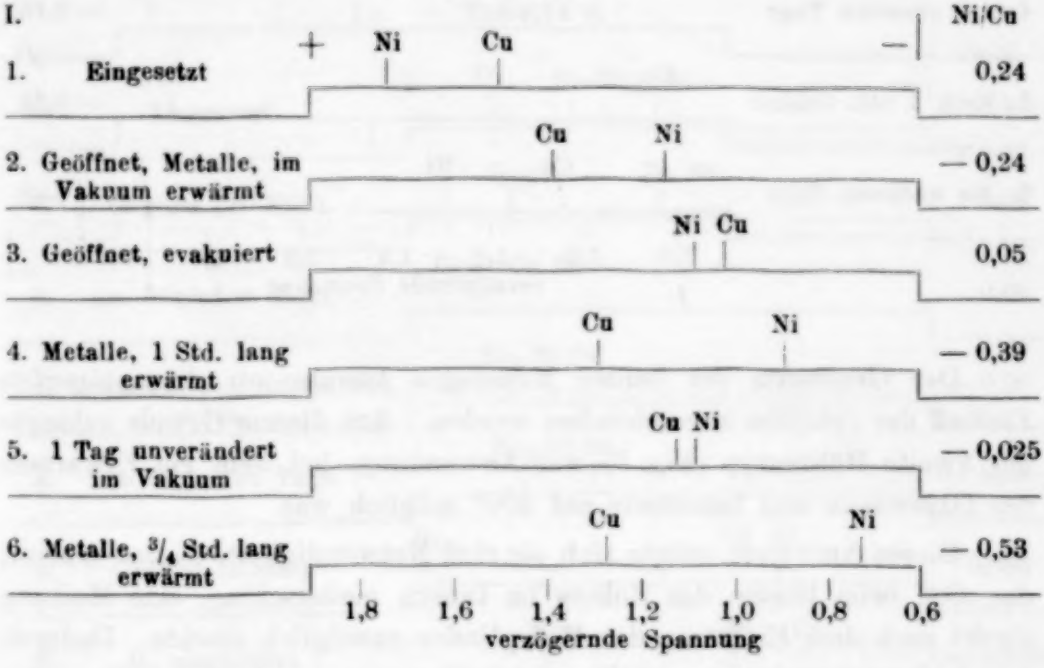
2. Nach dem Erwärmen der Bleche (sie glühen noch nicht) zeigen sich beide Kurven nach der negativen Seite hin verschoben. Nickel so stark, daß die Kontaktpotentialdifferenz Ni/Cu — 0,24 wird.

3. Die Messung des folgenden Tages zeigt, daß die Metalle dem ursprünglichen Wert des Kontaktpotentials wieder zustreben.

Bei Messung 3 bis 6, die hintereinander vorgenommen werden konnten, ohne die Röhre öffnen zu müssen, zeigt sich ein übereinstimmendes Verhalten. Kupfer wird nach dem Erwärmen positiver, Nickel negativer. Nach längerem Stehen im Vakuum suchen die Bleche den früheren Zustand wieder zu erreichen.

Bei der Beobachtung der Kurvenwanderung drängt sich der Gedanke auf, ob die Verrückung nicht auch durch Veränderung des Gitterbleches beeinflußt werden kann. Es ist jedoch anzunehmen, daß die innere wie die äußere Fläche des Gitters gleichmäßig verändert wird, da im Glühfaden-Gitterraum erhaltene Zu- oder Abnahmen der Elektronengeschwindigkeit im Gitter-Anodenraum rückgängig gemacht wird. Eine Veränderung des Platinglühfadens wird nicht in Betracht kommen, da er bei den Messungen glüht, wobei sich seine frühere Oberflächenbeschaffenheit wiederherstellen wird. Es wurden auch innerhalb einer Versuchsreihe immer die gleichen Elektronenemissionen beobachtet.

Tabelle 2.

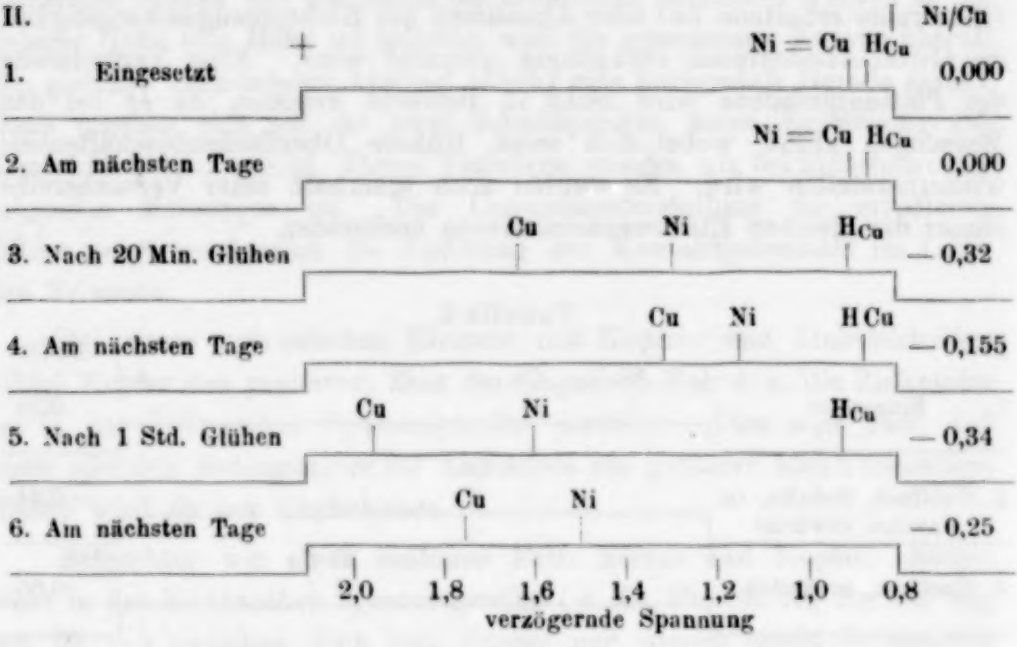


Zum Studium der Beeinflussung eines Metalls das keine besondere Behandlung erfahren hatte, wurde der dritte Anodenzylinder aus dem Gittermaterial (Cu) eingesetzt. Wird die mit ihm aufgenommene Geschwindigkeitsverteilungskurve als H_{Cu}-Kurve bezeichnet, so ist die Differenz in der Stellung der H_{Cu}-Kurve zweier aufeinanderfolgender Messungen nach dem vorhergehenden Abschnitt hauptsächlich als eine Veränderung seiner Oberfläche anzusehen.

Die Ergebnisse des nächsten analogen Versuchs (Tabelle 3) mit dem gleichen Rohr zeigen ein unerwartet abweichendes Verhalten der Metalle von der ersten Messung (Tabelle 2). Die Verrückung der Kurven nach

dem Glühen geschieht zur positiven Seite hin. Die Neigung der Bleche, ihre ehemalige Oberflächenbeschaffenheit wieder anzunehmen, ist erhalten geblieben.

Tabelle 3.



Der Gegensatz der beiden Messungen konnte nur dem störenden Einfluß des Schliffes zugeschrieben werden. Aus diesem Grunde gelangte der zweite Röhrentyp (Fig. 5) zur Anwendung, bei dem ein Erwärmen der Glaswände und Innenteile auf 400° möglich war.

Dieses Ausheizen zeigte sich als eine Notwendigkeit, da das Wasser, das sich beim Blasen des Rohres im Innern niederschlug, eine Messung direkt nach dem Einsetzen der Meßzylinder unmöglich machte. Dadurch war leider schon immer vor der ersten Messung eine Vorbehandlung der zur Untersuchung benutzten Metalle erfolgt. Ursprüngliche Werte, wie die der ersten Messung I. Reihe (Tabelle 2) (Nickel-Kupfer 0,24 Volt) und Messung (Fig. 7) konnten nicht mehr erwartet werden.

Die folgenden Meßreihen im zweiten Rohr ergaben nach dem Glühen bis auf Platin eindeutig die Verschiebung der Kurven zur negativen Seite. Im Gegensatz hierzu erhält Vieweg die Metalle positiver, entsprechend der II Meßreihe (Tabelle 3).

Es war naheliegend, die Ursache dieser Abweichung in der Abhängigkeit von der Glühtemperatur zu suchen, da die Meßreihen I und II sich hierin unterschieden. Die Versuche 2 bis 5 der Reihe IV (Tabelle 5)

bestätigen die Vermutung nicht. Der Grund, daß dieser Nachweis nicht gelang, liegt sicher in der Sauberkeit des ausgeheizten Rohres und der hinreichenden Pumpgeschwindigkeit. Von ungenügend gesäuberten Innenteilen und Glaswandungen werden bei ihrer Erwärmung während des Glühens der Meßbleche Gase abgegeben, deren Menge eine Funktion der Glühtemperatur ist. Dazu kommt die Gasabgabe der glühenden Metalle. Ist die Sauggeschwindigkeit der Pumpen nicht groß genug im Verhältnis zur Gasabgabe, so ist genug von ihm vorhanden, sich auf die kälteren Innenteile nach dem Glühen auch auf die Meßbleche niederzuschlagen. Metalle mit diesem Niederschlag zeigen ein elektropositiveres Verhalten.

Tabelle 4.

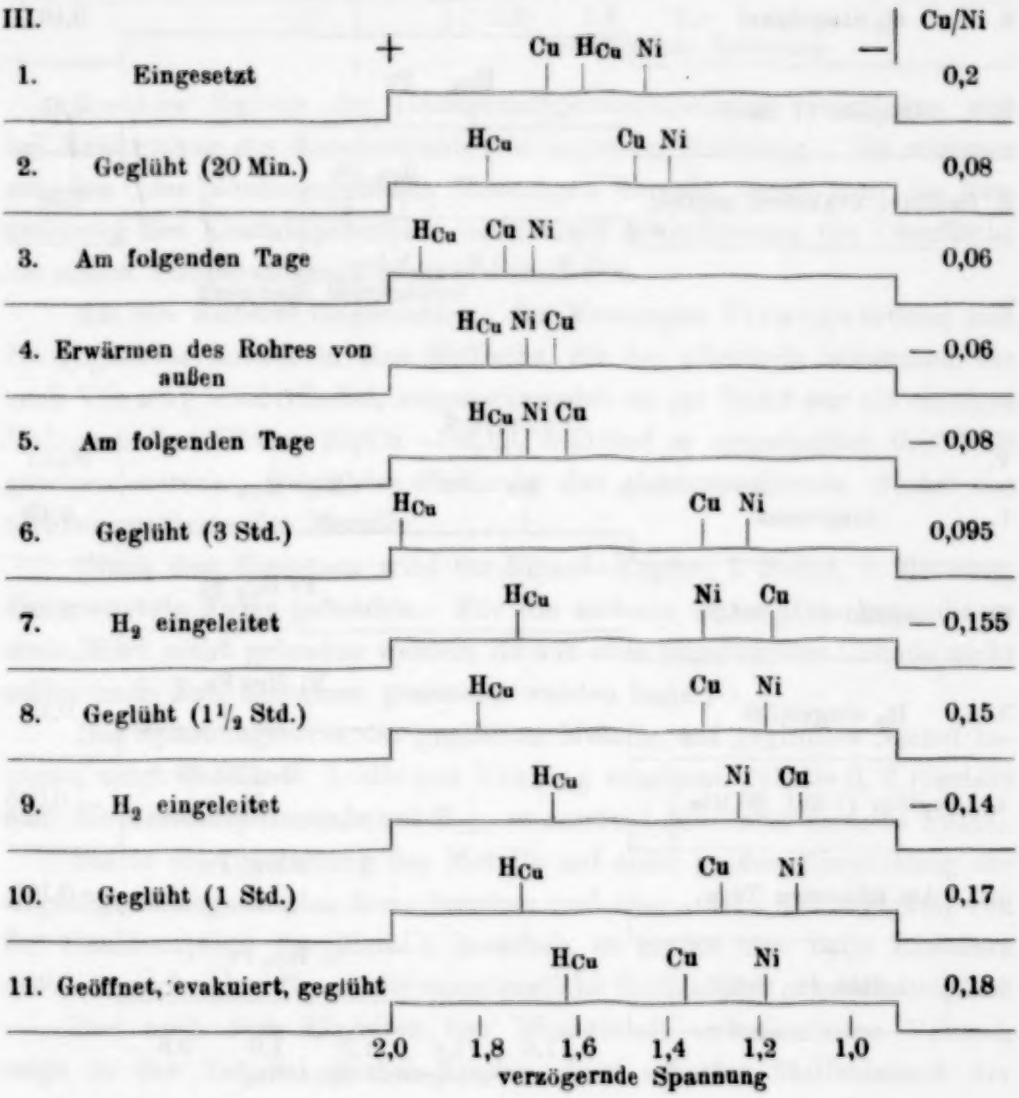


Tabelle 5.

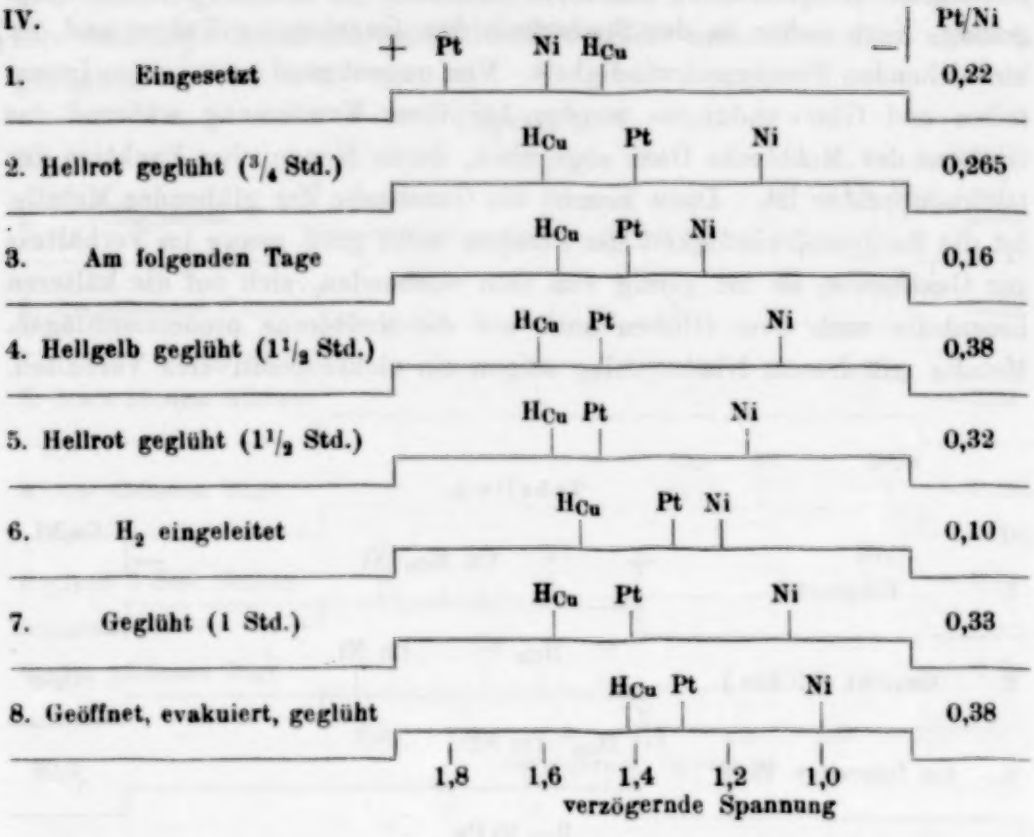
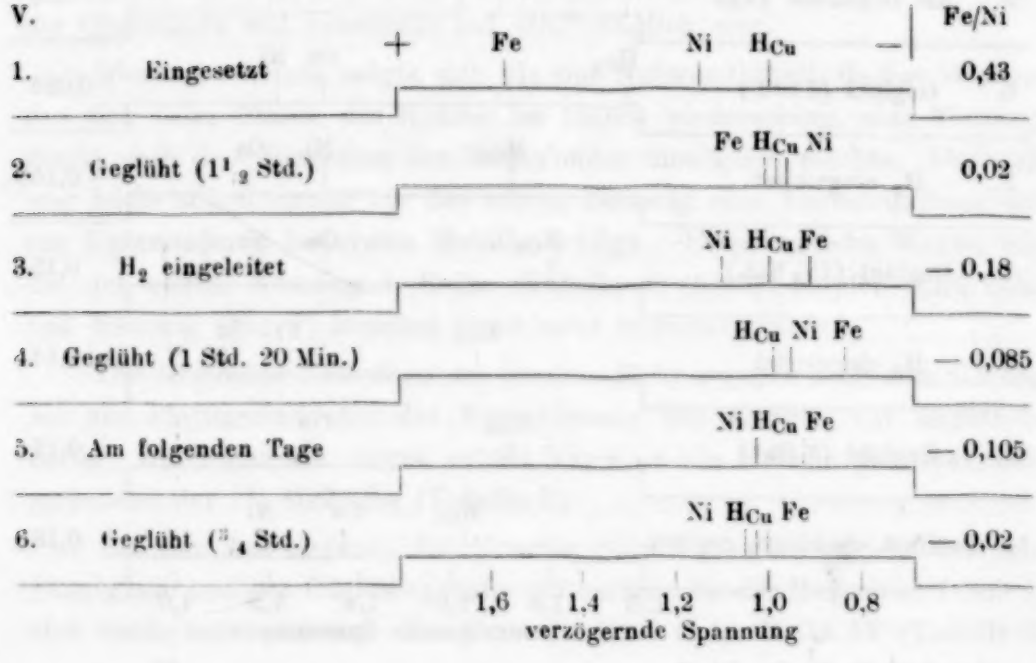
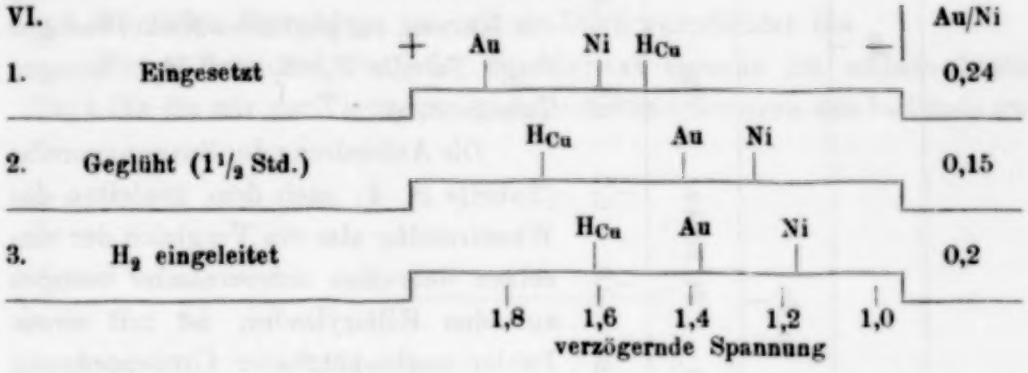


Tabelle 6.



Diese Anschauung erklärt die Messungen der II. Reihe, die Verschiebung der H_{Cu}-Kurve nach der positiven Seite (Tabelle 4, III, 5, 6) und die Ergebnisse Viewegs. Die Gasabgabe der Kittstellen des von ihm benutzten Rohres war so groß, daß der Druck nach dem Glühen merklich stieg.

Tabelle 7.



Rothes Kurven der Geschwindigkeitsverteilung verschieben sich bei Erwärmung des Anodendrahtes in negativer Richtung. Sie stimmen mit den hier wiedergegebenen Messungen überein, wenn man die Veränderung der Kontaktpotentiale mehr einer Beeinflussung der Oberfläche als einem Temperaturkoeffizienten zuschreibt.

Als ein weiterer Gegensatz zu den Messungen Viewegs ordnen sich die geglühten Metalle in eine Meßreihe, die der allgemein bekannten, die auch Vieweg wiederfindet, entgegengesetzt ist (er findet nur ein einziges Mal nach dem Glühen Ni/Cu — 0,19, während es ursprünglich 0,23 Volt gewesen waren). Geglühtes Platin ist das elektropositivste, Nickel das elektronegativste der Metalle.

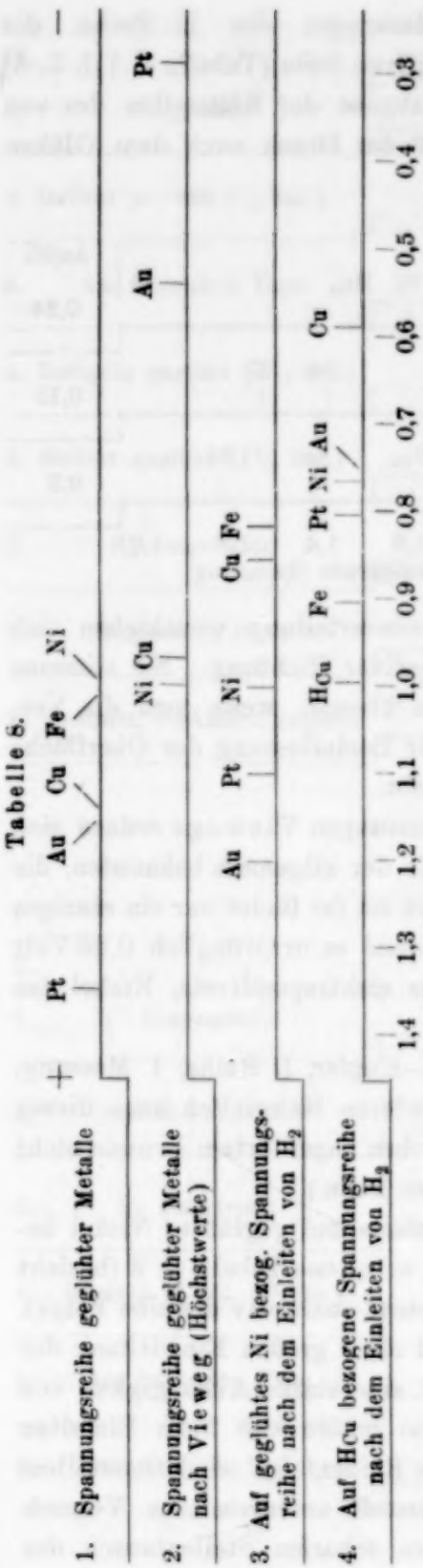
(Nach dem Einsetzen wird für Nickel–Kupfer, I. Reihe, 1. Messung, die erwartete Folge gefunden. Für die anderen Materialien kann dieser erste Wert nicht gefunden werden, da aus oben angeführtem Grunde nicht sofort nach dem Einsetzen gemessen werden kann.)

Die Spannungsreihe der geglühten Metalle, auf geglühtes Nickel bezogen, zeigt Tabelle 8, 1, die von Vieweg erhaltene Tabelle 8, 2 (bezieht man die Kontaktpotentiale auf H_{Cu}, so entsteht qualitativ dieselbe Folge).

Sollte die Umstellung der Metalle auf einer großen Einwirkung der ungenügend abgesaugten Gase beruhen und eine starke Abhängigkeit von der Gasabsorption der Metalle bestehen, so müßte sich beim Einleiten des entsprechenden Gases die ursprüngliche Reihenfolge wiederherstellen.

Der nach dem Einleiten von Wasserstoff unternommene Versuch zeigt in der Tat bei Nickel–Kupfer einen scharfen Stellentausch der

Tabelle 8.



Kurven (Tabelle 4, III, 6 bis 10). Die Spannungsreihe der nach dem Glühen mit Wasserstoff behandelten Metalle (Tabelle 8, 3) ist von der Spannungsreihe der frisch geglühten Metalle wesentlich verschieden. Die Stellung der Kurven, auf geglühtes Nickel bezogen zeigt Tabelle 8, 3, auf H_{Cu} bezogen Tabelle 8, 4.

Die Aufstellung der Spannungsreihe (Tabelle 8, 4) nach dem Einleiten des Wasserstoffs, also ein Vergleich der einzelnen Meßreihen untereinander bezogen auf den Hilfszylinder, ist mit einem Fehler unabschätzbarer Größenordnung behaftet, da man die Beeinflussung des Hilfszylinders, Gitters und Glühfadens in seiner Gesamtauswirkung nicht feststellen kann. Zuverlässig sind stets die an den beiden Metallen des Meßzylinders bestimmten Relativwerte. Unter der Annahme einer gleichen Beeinflussung der Nickelanode (durch H_2) in den verschiedenen Meßreihen ist die Spannungsreihe (Tabelle 8, 3) eine einwandfreie Aufstellung. Die Anordnung der Metalle geschieht hier nach den Relativwerten bezogen auf das Nickelblech (geglüht und mit H_2 behandelt), das bei allen Meßzylindern den unteren Teil bildete.

Der Versuch, die Änderung des Kontaktpotentials nach dem Einleiten von Wasserdampf festzustellen, mißglückte. Die Meßmethode versagte hier, denn noch nach mehrstündigem Pumpen konnten keine Elektronenströme gemessen werden.

Das bemerkenswerteste Ergebnis der vorliegenden Messungen ist die

Umkehrung der Spannungsreihe nach dem Glühen der Metalle, die bisher nur bei einer einzigen Messung Viewegs bei Kupfer beobachtet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt. Die Anregung dazu gab mir Herr Prof. P. Pringsheim, dem ich für sein stetes Interesse und die vielen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet bin.

Herrn Präsident Prof. Dr. W. Nernst spreche ich meinen besten Dank für die mir zur Verfügung gestellten Einrichtungen des Instituts aus.

Die relativistische Quantentheorie des idealen Gases.

Von Ferencz Jüttner in Breslau.

(Eingegangen am 28. Januar 1928.)

Die kinetische Theorie des idealen einatomigen Gases wurde mittels der Mechanik der speziellen Relativitätstheorie im Jahre 1911 vom Verfasser behandelt, und zwar mit Hilfe der Boltzmann-Planckschen Statistik und ohne Berücksichtigung der Quantentheorie. In der gegenwärtigen Arbeit wird neben der relativistischen Mechanik auch die Quantentheorie benutzt und dabei einerseits die Statistik von Bose-Einstein, andererseits diejenige von Fermi-Dirac, die wellenmechanisch Gegenstücke von einander bilden, angewandt. Da hier im Gegensatz zur älteren Theorie die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr gilt, treten jetzt nicht mehr wie früher nur einzelne Besselsche Funktionen auf, sondern unendliche Reihen von solchen. Auch die Behandlung des bewegten Gases wird angedeutet, indem sein kinetisches Potential angegeben wird.

§ 1. Einleitung und Übersicht. Für den Aufbau der kinetischen Theorie des idealen einatomigen Gases genügt es vom Standpunkt der gegenwärtigen experimentellen Physik aus, die Newtonsche Mechanik als Grundlage zu nehmen. Da aber die Relativitätstheorie als die vollendete ideale Form der klassischen Physik angesehen werden muß, ist es auch von Interesse, die Gastheorie mit Hilfe der Mechanik der speziellen Relativitätstheorie zu entwickeln. Auf Grund der Boltzmann-Planckschen Statistik hat der Verfasser dies im Jahre 1911 sowohl für das ruhende wie für das bewegte Gas ausgeführt*. Diese relativistische Gastheorie war, wie sich zeigte, auch dem Maxwellschen Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung unterworfen und wurde im übrigen in einfacher Weise von Besselschen Funktionen beherrscht.

In der Folgezeit hat die Theorie des idealen Gases unter der Einwirkung der inzwischen zu mächtiger Entwicklung gekommenen Quantentheorie erhebliche Wandlungen durchgemacht, indem man die Translationsbewegung der Moleküle in verschiedener Weise quantelte und so in jedem Falle eine Gasentartung erhielt. Von den bei der Rechnung in Betracht kommenden Statistiken haben sich in jüngster Zeit einerseits diejenige von Bose-Einstein, andererseits diejenige von Fermi-Dirac eine besondere Beachtung errungen und sind auf den in Rede stehenden

* F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911; **35**, 145, 1911 (im folgenden als I und II bezeichnet).

Fall des idealen einatomigen Gases angewandt worden*. Die ausgezeichnete Bedeutung der genannten beiden Quantenstatistiken beruht darauf, daß sie sich vom Standpunkt der Schrödingerschen Wellenmechanik aus als vollkommene Gegenstücke erweisen, indem sie symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenfunktionen entsprechen**. Welche der beiden Auffassungen allerdings im Falle des Gases in der Natur wirklich zutrifft, ist gegenwärtig noch unbekannt. Ein wesentlicher Umstand ist es jedoch, daß bei Benutzung beider Statistiken die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ungültig wird.

Während nun bisher in den soeben genannten beiden modernen Gastheorien von Bose-Einstein und Fermi-Dirac die Mechanik Newtons zugrunde gelegt wurde, soll hier jetzt diejenige der speziellen Relativitätstheorie benutzt werden***. Als Hauptergebnis stellt sich dann heraus, daß jetzt nicht mehr wie in der Theorie von 1911 einzelne Besselsche Funktionen, sondern unendliche Reihen von solchen auftreten. Dies ist durch den schon erwähnten Umstand bedingt, daß hier die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr gilt.

Die Bedeutung der beiden so gewonnenen verallgemeinerten Gastheorien ist allerdings wesentlich theoretisch. Wie man nämlich beachten muß, werden sich nur bei außerordentlich hohen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar werden, die Abweichungen der relativistischen von der Newtonschen Mechanik bemerkbar machen. Andererseits hat dagegen die Quantelung der Translationsbewegung eine merkliche Gasentartung nur bei niederen Temperaturen zur Folge. Die vollen Theorien wären daher nur für mittlere Temperaturen bei einer außerordentlich hohen Meßgenauigkeit experimentell prüfbar, falls man außerdem die van der Waalsschen Abweichungen zu berücksichtigen imstande ist.

Da sich in der Relativitätstheorie die innere Energie und die Translationsenergie eines Körpers nicht streng voneinander trennen lassen, ist hier die Behandlung des bewegten Gases von der des ruhenden wesentlich verschieden. Zuerst soll allein das ruhende Gas behandelt werden, am Schlusse sodann (in § 21) ganz kurz auch das bewegte.

---

* D. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924; A. Einstein, Berlin. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3 und 18; E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

** P. A. M. Dirac, a. a. O.; sowie P. Ehrenfest und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **41**, 24, 1927.

*** Bei Dirac, a. a. O., S. 671, findet sich eine mit der unten gegebenen Gleichung (9) gleichwertige Formel.

§ 2. Die relativistische Mechanik. An erster Stelle sollen nun die benötigten Grundbegriffe der relativistischen Mechanik kurz zusammengestellt werden. Ein materieller Punkt von der Masse m bewege sich mit einer Geschwindigkeit, deren Betrag q und deren rechtwinklige Komponenten q_x, q_y, q_z seien, so daß

$$q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 \tag{1}$$

gilt. Dann berechnen sich der Betrag p und die rechtwinkligen Komponenten p_x, p_y, p_z des zugehörigen Impulses folgendermaßen, falls noch c die Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} p_x &= \frac{m q_x}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, & p_y &= \frac{m q_y}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \\ p_z &= \frac{m q_z}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, & p^2 &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Ferner ist die kinetische Energie E des Massenpunktes (mit Einschluß seiner Ruheenergie mc^2, die man hier zweckmäßig nicht abzieht):

$$E = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}. \tag{3}$$

Aus (1) und (2) ergiebt sich folgende wichtige Formel zwischen den Beträgen von Impuls und Geschwindigkeit:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}. \tag{4}$$

Mit ihrer Hilfe erhält man noch den folgenden Ausdruck für die kinetische Energie:

$$E = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}. \tag{5}$$

§ 3. Die Quantelung des relativistischen Phasenvolumens. Das Phasenvolumen, das dem räumlichen Volumen V und dem endlichen Energiebereich zwischen 0 und E entspricht, ist:

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \int dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z \\ &= V \int_0^E dp_x\, dp_y\, dp_z. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Seine physikalische Bedeutung beruht wesentlich darauf, daß auch in der relativistischen Mechanik der Satz von Liouville gilt. Das Phasendifferential, das einem bestimmten unendlich kleinen Energiebereich zwischen E_s und $E_s + dE_s$ entspricht, welches durch den Zeiger s bezeichnet ist, ist dann:

$$d\Phi_s = V \int_{E_s}^{E_s + dE_s} dp_x\, dp_y\, dp_z .$$

Seinen Wert findet man in bekannter Weise, indem man p_x, p_y, p_z als kartesische Koordinaten auffaßt, die an der unteren Integralgrenze der aus (5) folgenden Gleichung genügen:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{E_s^2 - m^2 c^4}{c^2},$$

d. i. der Gleichung einer Kugelfläche vom Radius

$$r = \frac{1}{c}\sqrt{E_s^2 - m^2 c^4},$$

und entsprechend an der oberen Integralgrenze einer Kugelfläche vom Radius $r + dr$. Dann wird

$$d\Phi_s = V . 4\pi r^2\, dr,$$

also

$$d\Phi_s = \frac{4\pi V}{c^3} \cdot (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} . E_s\, dE_s . \tag{7}$$

Dieses Phasendifferential wird jetzt gequantelt, indem das Plancksche Wirkungsquantum h verwandt wird. Da Φ dieselbe Dimension hat wie h^3, und zwar auch in der Relativitätsmechanik, teilt man das Phasendifferential $d\Phi_s$ in Zellen von der Größe h^3 ein: die Anzahl Z_s dieser Zellen ist dann

$$Z_s = \frac{d\Phi_s}{h^3}, \tag{8}$$

oder

$$Z_s = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \cdot (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} . E_s\, dE_s . \tag{9}$$

§ 4. Die makroskopische Definition des Zustandes eines Gases. Der Zustand des betrachteten Gases vom Volumen V, dessen Moleküle die Gesamtzahl N und die Gesamtenergie E besitzen sollen, gilt als makroskopisch festgelegt, wenn für jedes Energieintervall $(E_s, E_s + dE_s)$ die Anzahl N_s der ihm zugehörigen Moleküle bekannt ist.

Dabei müssen die Verteilungszahlen N_s selbstverständlich die folgenden beiden Bedingungsgleichungen erfüllen:

$$N = \sum_s N_s. \tag{10}$$

$$E = \sum_s N_s E_s. \tag{11}$$

§ 5. **Die Wahrscheinlichkeit und die Entropie eines beliebigen Zustandes des Gases nach Bose-Einstein und Fermi-Dirac.** Um die Aufgabe einer kinetischen Gastheorie zu lösen, muß vor allem das Gesetz der Verteilungszahlen N_s der Energie für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Zu diesem Zwecke muß man bekanntlich auf den Begriff der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes zurückgehen. Bei der Berechnung dieser Zustandswahrscheinlichkeit scheiden sich nun die Theorien je nach der Art, wie die N_s Moleküle aus dem durch den Zeiger s bestimmten Energieintervall mikroskopisch auf die zugehörigen Z_s Zellen des Phasenraumes verteilt werden müssen. In der Statistik von Bose-Einstein werden die Moleküle bei der Verteilung als sozusagen prinzipiell nicht unterscheidbar angenommen, ebenso wie es für die Lichtquanten in der Strahlungstheorie von Planck der Fall ist; das materielle Gas wird also nach dem Vorbilde des Lichtquantengases behandelt. Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes wird dann, indem man die Formel für die Anzahl der Kombinationen mit Wiederholungen von Z_s Elementen zur N_s-ten Klasse anwendet:

$$W_B = \prod_s \frac{(N_s + Z_s - 1)!}{N_s!\,(Z_s - 1)!}. \tag{12}$$

Der leitende Gedanke in der Statistik von Fermi-Dirac dagegen wird durch eine Übertragung des Prinzips von W. Pauli*, nach dem in einem Atom niemals zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, auf den Fall eines Gases gebildet. Danach dürfen die N_s Moleküle nur so auf die Z_s Zellen verteilt werden, daß in jeder Zelle ein oder kein Molekül liegt, niemals aber mehrere. Dann wird der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes, indem man die Formel für die Permutationen mit Wiederholungen von

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

Z_s Elementen, unter denen N_s gleiche einer Art und $Z_s - N_s$ gleiche einer zweiten Art sind, benutzt:

$$W_F = \prod_s \frac{Z_s!}{N_s!\,(Z_s - N_s)!}. \tag{13}$$

Die Entropie eines beliebigen Zustandes des Gases ergibt sich nun sofort mittels ihrer Boltzmann-Planckschen statistischen Definition

$$S = k \log W. \tag{14}$$

Beachtet man, daß man in (12) die große Zahl $Z_s - 1$ durch Z_s ersetzen darf und wendet in (12) und (13) für die Fakultäten ihren asymptotischen Näherungswert gemäß der Stirlingschen Formel an:

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n,$$

so erhält man

$$S_B = k \sum_s \{(N_s + Z_s)\log(N_s + Z_s) - N_s \log N_s - Z_s \log Z_s\}, \tag{15}$$

$$S_F = k \sum_s \{Z_s \log Z_s - N_s \log N_s - (Z_s - N_s)\log(Z_s - N_s)\}. \tag{16}$$

§ 6. Die Geschwindigkeitsverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht des Gases. Die Werte von N_s, die dem thermodynamischen Gleichgewicht des Gases entsprechen, sind durch das Maximum der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W_B bzw. W_F oder, was dasselbe besagt, der Entropie S_B bzw. S_F bestimmt, wobei die Gesamtzahl und die Gesamtenergie der Moleküle ungeändert bleiben müssen; in Rücksicht auf (10) und (11) hat man daher:

$$\delta S = 0, \qquad \sum \delta N_s = 0, \qquad \sum E_s \delta N_s = 0. \tag{17}$$

Wie man sieht, kommt hier die Relativitätsmechanik einerseits wegen der Nebenbedingung (11) ins Spiel, andererseits wegen des Wertes von Z_s aus Gleichung (9), beide Male infolge des von dem gewöhnlichen abweichenden Energieausdrucks E_s. Die Rechnung ergibt für die Verteilungszahl N_s in den beiden Theorien folgende Ausdrücke:

$$(N_s)_B = \frac{Z_s}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1}, \tag{18}$$

$$(N_s)_F = \frac{Z_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1}. \tag{19}$$

Hierin sind die Konstanten α und β die wegen der beiden Nebenbedingungen einzuführenden Lagrangeschen Multiplikatoren. Dieselben

bestimmen sich wegen der Gleichungen (9), (10) und (11) aus N und E, nämlich aus:

$$N = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + \eta} \cdot dE_s . \tag{20}$$

$$E = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_s^2}{e^{\alpha + \beta E_s} + \eta} \cdot dE_s . \tag{21}$$

Dabei ist in der Theorie von Bose-Einstein $\eta = -1$ und in derjenigen von Fermi-Dirac $\eta = +1$ zu setzen. Man kann übrigens auch umgekehrt sagen: sind die beiden Parameter α und β gegeben, so bestimmt sich mittels (20) und (21) die Dichte N/V und die Energiedichte E/V des Gases als Funktion von α und β:

$$\frac{N}{V} = f_1(\alpha, \beta),$$

$$\frac{E}{V} = f_2(\alpha, \beta).$$

Die Energieverteilungsformeln (18) und (19) des im Gleichgewicht befindlichen Gases sind offenbar beide von der Maxwellschen Formel verschieden.

§ 7. Die Gleichgewichtsentropie des Gases nach Bose-Einstein. Um in der Theorie von Bose-Einstein die Gleichgewichtsentropie des Gases zu berechnen, führe man in den durch Gleichung (15) gegebenen Ausdruck von S_B den Wert von N_s gemäß (18) ein, nämlich

$$N_s = \frac{Z_s}{G_s}, \quad \text{wo} \quad G_s = e^{\alpha + \beta E_s} - 1$$

ist. Man erhält so:

$$S_B = k \sum_s \left\{ (N_s + Z_s) \log \left(\frac{Z_s}{G_s} + Z_s \right) - N_s \log Z_s + N_s \log G_s - Z_s \log Z_s \right\}$$

oder vereinfacht:

$$S_B = k \sum_s \{ (N_s + Z_s) \log (G_s + 1) - Z_s \log G_s \}.$$

Setzt man jetzt den Wert von G_s ein, so folgt:

$$S_B = k \sum_s \{ (N_s + Z_s)(\alpha + \beta E_s) - Z_s \log (e^{\alpha + \beta E_s} - 1) \}.$$

Nun ist:

$$\begin{aligned} \log (e^{\alpha + \beta E_s} - 1) &= \log \{ e^{\alpha + \beta E_s} (1 - e^{-\alpha - \beta E_s}) \} \\ &= \alpha + \beta E_s + \log (1 - e^{-\alpha - \beta E_s}). \end{aligned}$$

Daher vereinfacht sich der Ausdruck der Entropie in folgender Weise:

$$S_B = k \sum_s \{N_s(\alpha + \beta E_s) - Z_s \log(1 - e^{-\alpha - \beta E_s})\}.$$

Beachtet man jetzt Gleichung (10) und (11), so bekommt man*:

$$S_B = kN\alpha + kE\beta - k \sum_s Z_s \log(1 - e^{-\alpha - \beta E_s}). \quad (22)$$

Bei Berücksichtigung von (9) erhält man schließlich, wenn man zugleich die Integralschreibung anwendet:

$$S_B = kN\alpha + kE\beta$$
$$- k \cdot \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log(1 - e^{-\alpha - \beta E_s}) \cdot E_s \, dE_s. \quad (23)$$

§ 8. Die Gleichgewichtsentropie des Gases nach Fermi-Dirac. Jetzt soll in entsprechender Weise in der Theorie von Fermi-Dirac die Gleichgewichtsentropie des Gases ermittelt werden. Gemäß (19) führe man

$$N_s = \frac{Z_s}{G_s'}, \quad \text{wo} \quad G_s' = e^{\alpha + \beta E_s} + 1$$

ist, in den Ausdruck von S_F in Gleichung (16) ein; so folgt:

$$S_F = k \sum_s \left\{ Z_s \log Z_s - N_s \log Z_s + N_s \log G_s' - (Z_s - N_s) \log \left(Z_s - \frac{Z_s}{G_s'} \right) \right\}$$

oder vereinfacht:

$$S_F = k \sum_s \{Z_s \log G_s' - (Z_s - N_s) \log (G_s' - 1)\}.$$

Durch Einsetzen des Wertes von G_s' erhält man weiter:

$$S_F = k \sum_s \{Z_s \log (e^{\alpha + \beta E_s} + 1) - (Z_s - N_s)(\alpha + \beta E_s)\}.$$

Da aber ähnlich wie oben gilt:

$$\log (e^{\alpha + \beta E_s} + 1) = \alpha + \beta E_s + \log (1 + e^{-\alpha - \beta E_s}),$$

so erhält man:

$$S_F = k \sum_s \{N_s(\alpha + \beta E_s) + Z_s \log (1 + e^{-\alpha - \beta E_s})\}.$$

Wegen (10) und (11) folgt dann:

$$S_F = kN\alpha + kE\beta + k \sum_s Z_s \log (1 + e^{-\alpha - \beta E_s}) \quad (24)$$

---

* Die hier erhaltene Gleichung (22) ist die relativistische Verallgemeinerung des von Einstein gegebenen Entropieausdrucks; man sehe Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 264, Gleichung (12).

oder wegen (9) schließlich, indem man wieder die Integralschreibung benutzt:

$$S_F = kN\alpha + kE\beta + k\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot\log(1+e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon})\cdot E_\varepsilon\, dE_\varepsilon \qquad (25)$$

Trotz der Verschiedenheit der beiden ursprünglichen Entropieformeln (15) und (16) sind also die jetzt erhaltenen Endgleichungen (22) und (24) oder (23) und (25) ganz entsprechend gebaut.

§ 9. Die Einführung der Temperatur. Jetzt soll in die entwickelten Formeln die Temperatur eingeführt werden, und zwar mit Hilfe der thermodynamischen Formel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}. \qquad (26)$$

Die Entropieausdrücke (23) und (25) der beiden betrachteten Theorien lassen sich in den folgenden zusammenfassen:

$$S = kN\alpha + kE\beta + \eta\cdot k\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot\log(1+\eta\cdot e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon})\cdot E_\varepsilon\, dE_\varepsilon; \qquad (27)$$

dabei hat man wie oben für $\eta = -1$ den Fall der Theorie von Bose-Einstein, für $\eta = +1$ von Fermi-Dirac. Man bilde nun

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = kN\cdot\left(\frac{\partial\alpha}{\partial E}\right)_V + kE\cdot\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_V + k\beta + \eta k\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot E_\varepsilon\, dE_\varepsilon\cdot\left\{-\frac{\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon}}{1+\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon}}\cdot\left(\frac{\partial\alpha}{\partial E}\right)_V - \frac{\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon}}{1+\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon}}\cdot E_\varepsilon\cdot\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_V\right\}.$$

Formt man das Integral um, indem man die Gleichung $\eta^2 = 1$ beachtet und die beiden Brüche in der geschweiften Klammer mit $e^{\alpha+\beta E_\varepsilon}$ erweitert, so erhält man:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\cdot\left\{N\cdot\left(\frac{\partial\alpha}{\partial E}\right)_V + E\cdot\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_V\right\} + k\beta - k\cdot\left\{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial E}\right)_V\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}\frac{(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot E_\varepsilon}{e^{\alpha+\beta E_\varepsilon}+\eta}\cdot dE_\varepsilon + \left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_V\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}\frac{(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot E_\varepsilon^2}{e^{\alpha+\beta E_\varepsilon}+\eta}\cdot dE_\varepsilon\right\}.$$

Beachtet man jetzt die Gleichungen (20) und (21), so folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\cdot\left\{N\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial E}\right)_V + E\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V\right\} + k\beta$$

$$-k\left\{N\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial E}\right)_V + E\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V\right\},$$

oder endlich:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\beta. \tag{28}$$

Aus (26) und (28) erhält man jetzt das Ergebnis:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{29}$$

Damit hat der Parameter β mittels der absoluten Temperatur eine einfache physikalische Bedeutung gewonnen.

§ 10. Die Ableitung der Zustandsgleichung des Gases mittels der Entropie. Methodisch schließt sich hier am besten die Ableitung der Zustandsgleichung des Gases aus der Entropie an, da die Rechnung derjenigen bei der Einführung der Temperatur ganz entsprechend verläuft. Die Grundlage bildet hier folgende thermodynamische Formel:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}, \tag{30}$$

wo P der Gasdruck ist. Aus (27) ergibt sich nun:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = kN\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E + kE\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E$$

$$+\eta k\cdot\frac{4\pi}{c^3h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_s^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot\log(1+\eta e^{-\alpha-\beta E_s})\cdot E_s\,dE_s$$

$$+\eta k\cdot\frac{4\pi V}{c^3h^3}\cdot\int_{mc^2}^{\infty}(E_s^2 - m^2c^4)^{1/2}\cdot E_s\,dE_s\cdot\left\{-\frac{\eta e^{-\alpha-\beta E_s}}{1+\eta e^{-\alpha-\beta E_s}}\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E\right.$$

$$\left.-\frac{\eta e^{-\alpha-\beta E_s}}{1+\eta e^{-\alpha-\beta E_s}}\cdot E_s\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E\right\}.$$

Formt man hier das zweite Integral ebenso um wie im vorigen Paragraphen, so bekommt man:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = k\cdot\left\{N\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E + E\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E\right\}$$

$$+ \eta k\cdot\frac{4\pi}{c^3 h^3}\cdot\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\log(1+\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon})\,.\,E_\varepsilon\,dE_\varepsilon$$

$$- k\left\{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E\cdot\frac{4\pi V}{c^3 h^3}\int_{mc^2}^{\infty}\frac{(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\,E_\varepsilon}{e^{\alpha+\beta E_\varepsilon}+\eta}\cdot dE_\varepsilon\right.$$

$$\left.+\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E\cdot\frac{4\pi V}{c^3 h^3}\int_{mc^2}^{\infty}\frac{(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\,E_\varepsilon^2}{e^{\alpha+\beta E_\varepsilon}+\eta}\cdot dE_\varepsilon\right\}$$

In Rücksicht auf (20) und (21) folgt jetzt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = k\cdot\left\{N\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E + E\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E\right\}$$

$$+ \eta k\cdot\frac{4\pi}{c^3 h^3}\cdot\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\log\,(1+\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon})\,.\,E_\varepsilon\,dE_\varepsilon$$

$$- k\cdot\left\{N\cdot\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_E + E\cdot\left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_E\right\}$$

oder schließlich:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \eta k\cdot\frac{4\pi}{c^3 h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\log(1+\eta e^{-\alpha-\beta E_\varepsilon})\,.\,E_\varepsilon\,dE_\varepsilon. \quad (31)$$

Aus (30) und (31) erhält man nun, wenn man auch (29) berücksichtigt, die folgende Zustandsgleichung des Gases:

$$\frac{P}{T} = \eta k\cdot\frac{4\pi}{c^3 h^3}\int_{mc^2}^{\infty}(E_\varepsilon^2 - m^2c^4)^{1/2}\,.\log\left(1+\eta e^{-\alpha-\frac{E_\varepsilon}{kT}}\right)\,.\,E_\varepsilon\,dE_\varepsilon. \quad (32)$$

§ 11. Die freie Energie des Gases. Die freie Energie F erhält man bekanntlich aus der Entropie S mittels folgender thermodynamischen Formel:

$$F = E - TS. \quad (33)$$

Man braucht hier also für die Entropie ihren Ausdruck als Temperaturfunktion, den man aus (27) mittels (29) sofort erhält, nämlich:

$$S = kN\alpha + \frac{E}{T}$$

$$+ \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} (E_\varepsilon^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log\left(1 + \eta \cdot e^{-\alpha - \frac{E_\varepsilon}{kT}}\right) \cdot E_\varepsilon \, dE_\varepsilon \quad (34)$$

Dann folgt*:

$$F = -kN\alpha T$$

$$- \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi}{c^3 h^3} \cdot VT \int_{mc^2}^{\infty} (E_\varepsilon^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log\left(1 + \eta \cdot e^{-\alpha - \frac{E_\varepsilon}{kT}}\right) \cdot E_\varepsilon \, dE_\varepsilon \quad (35)$$

Auch aus der freien Energie F läßt sich mittels der thermodynamischen Formel

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (36)$$

leicht die Zustandsgleichung (32) des Gases ableiten.

§ 12. Die Berechnung der spezifischen Wärme des Gases. Bedeutet C_v die Molwärme des Gases bei konstantem Volumen in Kalorien gemessen, N_1 die Zahl und E_1 die Energie der Moleküle eines Mols, endlich a das mechanische Wärmeäquivalent, so gilt bekanntlich:

$$a C_v = \left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)_V. \quad (37)$$

Differenziert man demgemäß die aus (21) und (29) folgende Gleichung:

$$E_1 = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_\varepsilon^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_\varepsilon^2}{e^{\alpha + \frac{E_\varepsilon}{kT}} + \eta} \cdot dE_\varepsilon, \quad (38)$$

so erhält man:

$$a C_v = -\frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_\varepsilon^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_\varepsilon^2 \cdot e^{\alpha + \frac{E_\varepsilon}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_\varepsilon}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_\varepsilon \cdot \left\{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_V - \frac{E_\varepsilon}{kT^2}\right\}. \quad (*)$$

* Diese Gleichung (35) ist für $\eta = -1$ die relativistische Verallgemeinerung des von Einstein gegebenen Ausdrucks für die freie Energie; man sehe A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 264, Gleichung (14).

Zur Berechnung von $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_V$ benutzt man folgende sich aus (20) und (29) ergebende Gleichung:

$$N_1 = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x}{e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta} \cdot dE_x \tag{39}$$

Da N_1 gegeben ist, gilt

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_V = 0$$

und aus (39) folgt:

$$0 = \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x \cdot \left\{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_V - \frac{E_x}{kT^2}\right\}.$$

Aus der letzten Gleichung bekommt man somit:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \frac{\int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x^2 \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x}{\int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x}. \tag{**}$$

Setzt man jetzt (**) in (*) ein, so erhält man den gewünschten Wert der spezifischen Wärme:

$$\alpha C_v = \frac{4\pi}{c^3 h^3 k} \cdot \frac{V}{T^2} \cdot \left\{ \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x^2 \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x - \frac{\left[\int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x^2 \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x\right]^2}{\int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_x^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_x \cdot e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_x}{kT}} + \eta\right)^2} \cdot dE_x} \right\}. \tag{40}$$

§ 13. **Übersicht über die bisherigen Ergebnisse und Einführung des hyperbolischen Geschwindigkeitswinkels ϱ in die maßgebenden Integrale M, L, Q.** Jetzt seien kurz die bisher erhaltenen Hauptergebnisse zusammengestellt. Dabei sei stets von der Beziehung

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{29}$$

Gebrauch gemacht, ebenso von der abkürzenden Bezeichnung η für „-1“ (Fall Bose-Einstein) und „$+1$“ (Fall Fermi-Dirac). Dann lautet die Energieverteilungsformel gemäß (18) und (19):

$$N_s = \frac{Z_s}{e^{\alpha + \frac{E_s}{kT}} + \eta}. \tag{19a}$$

Die Gleichungen für N und E werden nach (20) und (21):

$$N = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_s}{e^{\alpha + \frac{E_s}{kT}} + \eta} \cdot dE_s, \tag{20a}$$

$$E = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot E_s^2}{e^{\alpha + \frac{E_s}{kT}} + \eta} \cdot dE_s. \tag{21a}$$

Für die Entropie gilt:

$$S = kN\alpha + \frac{E}{T}$$

$$+ \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log\left(1 + \eta \cdot e^{-\alpha - \frac{E_s}{kT}}\right) \cdot E_s \, dE_s. \tag{34}$$

Die Zustandsgleichung lautet:

$$\frac{P}{T} = \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi}{c^3 h^3} \int_{mc^2}^{\infty} (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log\left(1 + \eta \cdot e^{-\alpha - \frac{E_s}{kT}}\right) \cdot E_s \, dE_s. \tag{32}$$

Die freie Energie ist:

$$F = -kN\alpha T$$

$$- \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi}{c^3 h^3} \cdot VT \int_{mc^2}^{\infty} (E_s^2 - m^2 c^4)^{1/2} \cdot \log\left(1 + \eta \cdot e^{-\alpha - \frac{E_s}{kT}}\right) \cdot E_s \, dE_s. \tag{35}$$

Es treten in diesen Gleichungen drei Arten bestimmter Integrale auf, die Funktionen des Parameters α, der Temperatur T sowie von η sind, und es gilt nun, die Natur dieser Integrale aufzuklären. Die ältere relativistische Gastheorie* wird uns dabei leiten können, und es wird sich herausstellen, daß auch diese Integrale auf Besselsche Funktionen zurückführbar sind.

Wir beginnen damit, in den Integralen durchweg die Energie E_s, die als Integrationsvariable von mc^2 bis ∞ läuft, durch den zugehörigen von 0 bis ∞ gehenden hyperbolischen Geschwindigkeitswinkel ϱ zu ersetzen mittels der Gleichung:

$$E_s = mc^2 \mathfrak{Coj}\,\varrho. \tag{41}$$

Nebenbei sei bemerkt, daß dann wegen der Identität

$$\mathfrak{Coj}^2\varrho - \mathfrak{Sin}^2\varrho = 1 \tag{42}$$

aus Gleichung (4) für den Impuls p folgt:

$$p = mc\,\mathfrak{Sin}\,\varrho. \tag{43}$$

Ferner führe man als Ersatz des früheren β folgenden Parameter γ ein, der ebenfalls von T abhängt:

$$\gamma = \frac{mc^2}{kT}. \tag{44}$$

So gelangt man zu folgenden Integralen:

$$M(\alpha, \gamma; \eta) = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\,\varrho\,d\varrho}{e^{\alpha+\gamma\,\mathfrak{Coj}\,\varrho}+\eta}, \tag{45}$$

$$L(\alpha, \gamma; \eta) = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}^2\varrho\,d\varrho}{e^{\alpha+\gamma\,\mathfrak{Coj}\,\varrho}+\eta}, \tag{46}$$

$$Q(\alpha, \gamma; \eta) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\,\varrho\,d\varrho\,.\log\left(1+\eta\cdot e^{-\alpha-\gamma\,\mathfrak{Coj}\,\varrho}\right). \tag{47}$$

Für N und E erhält man dann aus (20a) und (21a) die Ausdrücke:

$$N = \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3}\,V.M(\alpha, \gamma; \eta), \tag{20b}$$

$$E = \frac{4\pi m^4 c^5}{h^3}\,V.L(\alpha, \gamma; \eta). \tag{21b}$$

* F. Jüttner, 1.

Für die Entropie folgt weiter aus (34) und für die freie Energie aus (35):

$$S = k N \alpha + \frac{E}{T} + \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V . Q(\alpha, \gamma; \eta), \tag{34 b}$$

$$F = - k N \alpha T - \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} VT . Q(\alpha, \gamma; \eta). \tag{35 b}$$

Endlich erhält man für die Zustandsgleichung aus (32):

$$\frac{P}{T} = \eta \cdot k \cdot \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} \cdot Q(\alpha, \gamma; \eta). \tag{32 b}$$

§ 14. Untersuchung der Integrale M und L im Falle Bose-Einstein. Falls $\eta = 0$ ist, wie es in der älteren relativistischen Theorie der Fall war, tritt $e^{-\alpha}$ in den Integralen M und L vor das Integrationszeichen und M und L gehen unmittelbar in Besselsche Funktionen über. Hier dagegen, wo $\eta \neq 0$ ist, wird man für M und L Reihenentwicklungen nach Besselschen Funktionen erhalten.

Zuerst behandeln wir nun M und L im Falle Bose-Einstein, d. h. für $\eta = -1$. Man erhält für

$$M(\alpha, \gamma; -1) = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho}{e^{\alpha + \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - 1}$$

leicht folgende Entwicklung in eine konvergente unendliche geometrische Reihe:

$$M(\alpha, \gamma; -1)$$
$$= \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho \, (e^{-\alpha - \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + e^{-2\alpha - 2\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + e^{-3\alpha - 3\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + \ldots).$$

Jetzt führe man (im Einklang mit Fermi) statt α eine neue Entartungskonstante ε ein mittelst

$$e^{-\alpha} = \varepsilon, \tag{48}$$

so daß umgekehrt gilt:

$$\alpha = - \log \varepsilon. \tag{48 a}$$

Dann erhält man:

$$M(\alpha, \gamma; -1) = \varepsilon \int_0^\infty e^{-\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho,$$
$$+ \varepsilon^2 \int_0^\infty e^{-2\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho,$$
$$+ \varepsilon^3 \int_0^\infty e^{-3\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho,$$
$$+ \ldots$$

Nun führe man folgende Bezeichnung ein:

$$B(n\gamma) = \int_0^\infty e^{-n\gamma \operatorname{Cof}\varrho} \operatorname{Sin}^2\varrho \operatorname{Cof}\varrho \, d\varrho \quad (\text{für } n = 1, 2, 3, \ldots). \tag{49}$$

Dann hat man das Ergebnis:

$$M(\alpha, \gamma; -1) = \varepsilon . B(\gamma) + \varepsilon^2 . B(2\gamma) + \varepsilon^3 . B(3\gamma) + \cdots \tag{50}$$

In entsprechender Weise behandelt man das Integral

$$L(\alpha, \gamma; -1) = \int_0^\infty \frac{\operatorname{Sin}^2\varrho \operatorname{Cof}^2\varrho \, d\varrho}{e^{\alpha+\gamma\operatorname{Cof}\varrho} - 1}.$$

Hier wird man folgende Bezeichnung einführen:

$$C(n\gamma) = \int_0^\infty e^{-n\gamma\operatorname{Cof}\varrho} \operatorname{Sin}^2\varrho \operatorname{Cof}^2\varrho \, d\varrho \quad (\text{für } n = 1, 2, 3, \ldots).$$

Wie sofort ersichtlich, erhält man dann folgendes Ergebnis:

$$L(\alpha, \gamma; -1) = \varepsilon . C(\gamma) + \varepsilon^2 . C(2\gamma) + \varepsilon^3 . C(3\gamma) + \cdots$$

Man erkennt jedoch bald, daß man der Integrale C gar nicht bedarf, sondern allein mit den B auskommt. Denn es ist offenbar:

$$C(\gamma) = -B'(\gamma).$$

Daher erhält man:

$$L(\alpha, \gamma; -1) = -\varepsilon . B'(\gamma) - \varepsilon^2 . B'(2\gamma) - \varepsilon^3 . B'(3\gamma) - \cdots, \tag{51}$$

wobei die Striche immer die Differentiation nach dem gesamten eingeklammerten Argument bedeuten.

In der älteren relativistischen Theorie reduzierten sich die Reihen (50) und (51) für M und L je auf das erste Glied, und außerdem galt dann noch

$$L = -\frac{\partial M}{\partial \gamma},$$

so daß man mit M allein auskam. Hier dagegen ist Entsprechendes nicht möglich.

§ 15. Untersuchung der Integrale M und L im Falle Fermi-Dirac. Für $\eta = +1$, d. h. im Falle Fermi-Dirac, erhält man für M und L ganz ähnliche Entwicklungen wie im vorigen Paragraphen. Wir wollen uns dabei auf den Fall beschränken, daß

$$e^{\alpha+\gamma\operatorname{Cof}\varrho} > 1 \quad \text{für } 0 \leqq \varrho \leqq \infty \tag{52}$$

ist. Dann muß

$$\alpha + \gamma \operatorname{Cof}\varrho > 0 \quad \text{für } 0 \leqq \varrho \leqq \infty$$

sein; hier ist γ seiner Definition nach stets positiv. Die letzte Ungleichung muß vor allem auch für $\varrho = 0$ gelten. Es ist also (52) erfüllt, wenn folgende Bedingung gilt:

$$\alpha + \gamma > 0. \tag{53}$$

Ist α positiv, so ist (53) offenbar stets gültig; ist α negativ, sodann wenn

$$\alpha > -\gamma$$

ist. Unter der Annahme (52) bzw. (53), die eine schwache bis mittlere Entartung besagt, erhält man für

$$M(\alpha, \gamma; +1) = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho}{e^{\alpha + \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + 1}$$

folgende konvergente geometrische Reihe:

$$M(\alpha, \gamma; +1) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho \, (e^{-\alpha - \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - e^{-2\alpha - 2\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + e^{-3\alpha - 3\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - + \cdots).$$

Man bekommt somit, wie leicht zu erkennen ist, dieses Ergebnis:

$$M(\alpha, \gamma; +1) = \varepsilon \, . \, B(\gamma) - \varepsilon^2 \, . \, B(2\gamma) + \varepsilon^3 \, . \, B(3\gamma) - + \cdots \tag{54}$$

Entsprechend findet man für

$$L(\alpha, \gamma; +1) = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof}^2 \varrho \, d\varrho}{e^{\alpha + \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} + 1}$$

folgende Entwicklung:

$$L(\alpha, \gamma; +1) = -\varepsilon \, . \, B'(\gamma) + \varepsilon^2 \, . \, B'(2\gamma) - \varepsilon^3 \, . \, B'(3\gamma) + - \cdots \tag{55}$$

§ 16. Untersuchung des Integrals Q im Falle Bose-Einstein. Jetzt behandeln wir das Integral Q für $\eta = -1$, das ist im Falle Bose-Einstein:

$$Q(\alpha, \gamma; -1) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho \, . \log (1 - e^{-\alpha - \gamma \mathfrak{Cof} \varrho}).$$

Mit Benutzung der logarithmischen Reihe bekommt man:

$$Q(\alpha, \gamma; -1) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof} \varrho \, d\varrho \, (-e^{-\alpha - \gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - \tfrac{1}{2} e^{-2\alpha - 2\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - \tfrac{1}{3} e^{-3\alpha - 3\gamma \mathfrak{Cof} \varrho} - \ldots),$$

und hieraus weiter:

$$Q(\alpha,\gamma;-1) = -\varepsilon\int_0^\infty e^{-\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho}\,\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2\int_0^\infty e^{-2\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho}\,\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho - \tfrac{1}{3}\varepsilon^3\int_0^\infty e^{-3\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho}\,\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho - \cdots$$

und schließlich wegen (49):

$$Q(\alpha,\gamma;-1) = -\varepsilon\,.\,B(\gamma) - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2\,.\,B(2\gamma) - \tfrac{1}{3}\varepsilon^3\,.\,B(3\gamma) - \cdots \quad (56)$$

§ 17. **Untersuchung des Integrals Q im Falle Fermi-Dirac.** Endlich ist noch Q für $\eta = +1$, d. h. im Falle Fermi-Dirac zu entwickeln:

$$Q(\alpha,\gamma;+1) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho\,.\log(1+e^{-\alpha-\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho}).$$

Mit Hilfe der logarithmischen Reihe folgt:

$$Q(\alpha,\gamma;+1) = \int_0^\infty \mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho\,.\,(e^{-\alpha-\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho} - \tfrac{1}{2}e^{-2\alpha-2\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho} + \tfrac{1}{3}e^{-3\alpha-3\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho} - + \cdots).$$

Das Endergebnis ist daher:

$$Q(\alpha,\gamma;+1) = \varepsilon\,.\,B(\gamma) - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2\,.\,B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3\,.\,B(3\gamma) - + \cdots \quad (57)$$

§ 18. **Die Bedeutung des Integrals $B(n\gamma)$ als Besselsche Funktion.** Wie sich zeigte, lassen sich die sechs für die moderne relativistische Gastheorie maßgebenden Integrale $M(\alpha,\gamma;\pm 1)$, $L(\alpha,\gamma;\pm 1)$, $Q(\alpha,\gamma;\pm 1)$ sämtlich auf Integrale der Form $B(n\gamma)$ zurückführen. Diese letzteren sind nun in der Analysis wohlbekannt. Sie waren auch schon in der älteren relativistischen Gastheorie aufgetreten; es ist*

$$B(n\gamma) = \int_0^\infty e^{-n\gamma\,\mathfrak{Coj}\varrho}\,\mathfrak{Sin}^2\varrho\,\mathfrak{Coj}\varrho\,d\varrho = -\frac{\pi}{2}\,.\,i\,.\,\frac{H_2^{(1)}(in\gamma)}{n\gamma}. \quad (58)$$

Hier bedeutet $H_2^{(1)}$ eine Gattung der Besselschen oder Zylinderfunktionen, nämlich die Hankelsche Zylinderfunktion erster Art von der zweiten Ordnung. Im folgenden soll jedoch die kurze Bezeichnung $B(n\gamma)$ weiter benutzt werden.

§ 19. **Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse der Gastheorie, ausgedrückt mittels Besselscher Funktionen.**

* F. Jüttner, I, Gleichung (50).

Während oben in § 13 eine Übersicht über die Hauptergebnisse der neuen relativistischen Gastheorie unmittelbar durch bestimmte Integrale gegeben wurde, soll jetzt das Entsprechende unter Verwendung der inzwischen eingeführten Besselschen Funktionen geschehen.

Indem man die Formeln (20b), (21b), (34b), (35b) und (32b) zugrunde legt und von (50), (51) und (56) sowie (48a) Gebrauch macht, erhält man die thermodynamischen Gleichungen des Gases im Falle Bose-Einstein:

$$\left.\begin{aligned}
N_B &= \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V.\left(\varepsilon . B(\gamma) + \varepsilon^2 . B(2\gamma) + \varepsilon^3 . B(3\gamma) + \cdots\right),\\
E_B &= -\frac{4\pi m^4 c^5}{h^3} V.\left(\varepsilon . B'(\gamma) + \varepsilon^2 . B'(2\gamma) + \varepsilon^3 . B'(3\gamma) + \cdots\right),\\
S_B &= -kN\log\varepsilon + \frac{E_B}{T}\\
&\quad + k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V.\left(\varepsilon . B(\gamma) + \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) + \cdots\right),\\
F_B &= +kNT\log\varepsilon\\
&\quad - k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} VT.\left(\varepsilon . B(\gamma) + \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) + \cdots\right),\\
P_B &= k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} T.\left(\varepsilon . B(\gamma) + \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) + \cdots\right).
\end{aligned}\right\} \quad (59)$$

Verbindet man jetzt die Formeln (20b), (21b), (34b), (35b) und (32b) mit den Gleichungen (54), (55) und (57) sowie (48a), so erhält man die thermodynamischen Gleichungen für den Fall Fermi-Dirac:

$$\left.\begin{aligned}
N_F &= \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V.\left(\varepsilon . B(\gamma) - \varepsilon^2 . B(2\gamma) + \varepsilon^3 . B(3\gamma) - + \cdots\right),\\
E_F &= -\frac{4\pi m^4 c^5}{h^3} V.\left(\varepsilon . B'(\gamma) - \varepsilon^2 . B'(2\gamma) + \varepsilon^3 . B'(3\gamma) - + \cdots\right),\\
S_F &= -kN\log\varepsilon + \frac{E_F}{T}\\
&\quad + k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V.\left(\varepsilon . B(\gamma) - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) - + \cdots\right),\\
F_F &= kNT\log\varepsilon\\
&\quad - k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} VT.\left(\varepsilon . B(\gamma) - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) - + \cdots\right),\\
P_F &= k.\frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} T.\left(\varepsilon . B(\gamma) - \tfrac{1}{2}\varepsilon^2 . B(2\gamma) + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3 . B(3\gamma) - + \cdots\right).
\end{aligned}\right\} \quad (60)$$

Hierzu tritt noch

$$\gamma = \frac{m c^2}{k T}; \tag{44}$$

der Parameter γ vertritt also die Temperatur. Es sind im übrigen jetzt alle thermodynamischen Funktionen des Gases mittels konvergenter Reihen dargestellt, die nach Potenzen der Entartungskonstanten ε fortschreiten.

Will man eine Zahlenrechnung ausführen, so kann man mittels der Methode der Umkehrung von Potenzreihen* aus der betreffenden Gleichung für N eine Potenzreihe für ε als Funktion der Dichte N/V gewinnen deren Koeffizienten von γ, somit von T, abhängen:

$$\varepsilon = \mathfrak{P}\left(\frac{N}{V}; \gamma\right).$$

Dann geben die folgenden Gleichungen sofort die Größen E, S, F und P als Funktionen von N, V und T, wie es erforderlich ist. Im Sonderfalle der Vernachlässigung der relativistischen Verschärfung der Mechanik sind derartige Rechnungen bereits von Einstein und Fermi ausgeführt worden. Hier soll darauf verzichtet werden.

§ 20. Die spezifische Wärme, ausgedrückt mittels Besselscher Funktionen, und Vergleichung mit der früheren relativistischen Theorie.

Jetzt nehmen wir die Berechnung der spezifischen Wärme noch einmal auf, diesmal unter Benutzung der Besselschen Funktionen. Es wäre zwar möglich, das Ergebnis aus der allgemeinen Gleichung (40) zu gewinnen, die in § 12 für die Molwärme bei konstantem Volumen C_v abgeleitet wurde. Doch ist es einfacher, die gewünschte Gleichung von neuem unmittelbar abzuleiten.

Im Falle Bose-Einstein erhält man aus (59) gemäß (37), wenn man noch (44) berücksichtigt:

$$a C_v = \frac{4\pi m^4 c^5}{h^3} V \cdot \left\{ \frac{\varepsilon \gamma}{T} \left[B''(\gamma) + 2\varepsilon \cdot B''(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \cdot B''(3\gamma) + \cdots \right] - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V \cdot \left[B'(\gamma) + 2\varepsilon \cdot B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \cdot B'(3\gamma) + \cdots \right] \right\}.$$

* Dargestellt z. B. bei C. Runge, Theorie und Praxis der Reihen (Leipzig, Göschen 1904), S. 64 ff.

Nun folgt bei konstantem N_1 aus (59)

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_V = 0 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V \cdot [B(\gamma) + 2\varepsilon . B(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B(3\gamma) + \cdots]$$
$$- \left[\varepsilon . B'(\gamma) \cdot \frac{\gamma}{T} + 2\varepsilon^2 . B'(2\gamma) \cdot \frac{\gamma}{T} + 3\varepsilon^3 . B'(3\gamma) \cdot \frac{\gamma}{T} + \cdots\right],$$

also:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = \frac{\varepsilon\gamma}{T} \cdot \frac{B'(\gamma) + 2\varepsilon . B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B'(3\gamma) + \cdots}{B(\gamma) + 2\varepsilon . B(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B(3\gamma) + \cdots}.$$

Durch Einsetzen erhält man das Ergebnis:

$$a C_{vB} = \frac{4\pi m^3 c^3 k}{h^3} \cdot V \cdot \varepsilon\gamma^2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} B''(\gamma) + 2\varepsilon . B''(2\gamma) \\ \qquad + 3\varepsilon^2 . B''(3\gamma) + \cdots \\ - \dfrac{[B'(\gamma) + 2\varepsilon . B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B'(3\gamma) + \cdots]^2}{B(\gamma) + 2\varepsilon . B(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B(3\gamma) + \cdots} \end{array} \right\} \quad (61)$$

Jetzt möge noch eine Näherungsformel der Molwärme für einen kleinen Wert der Entartungskonstanten ε abgeleitet werden. Aus (59) folgt bei Vernachlässigung aller höheren Potenzen von ε außer der ersten:

$$N_1 \approx \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} V . \varepsilon . B(\gamma).$$

Beachtet man diese Beziehung und vernachlässigt ferner in der geschweiften Klammer von (61) alle Potenzen von ε, so bekommt man:

$$a C_v \approx k N_1 \frac{\gamma^2}{B(\gamma)} \left\{ B''(\gamma) - \frac{[B'(\gamma)]^2}{B(\gamma)} \right\}$$

oder schließlich

$$C_{vB} \approx \frac{N_1 m^2 c^4}{a k} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \left\{ \frac{B''\left(\frac{mc^2}{kT}\right)}{B\left(\frac{mc^2}{kT}\right)} - \left[\frac{B'\left(\frac{mc^2}{kT}\right)}{B\left(\frac{mc^2}{kT}\right)} \right]^2 \right\} \quad (62)$$

Die so erhaltene Gleichung hat nun ganz die Form der in der früheren relativistischen Theorie geltenden*.

Jetzt soll noch die Formel für die Molwärme im Falle Fermi-Dirac abgeleitet werden. Aus (60) findet man zuerst:

$$a C_v = \frac{4\pi m^4 c^5}{h^3} V \cdot \left\{ \frac{\varepsilon\gamma}{T} [B''(\gamma) - 2\varepsilon . B''(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B''(3\gamma) - + \cdots] \right.$$
$$\left. - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V \cdot [B'(\gamma) - 2\varepsilon . B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 . B'(3\gamma) - + \cdots] \right\} \cdot$$

* F. Jüttner, I, Gl. (29).

Sodann folgt weiter aus der ersten Gleichung von (60):

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = \frac{\varepsilon\gamma}{T} \cdot \frac{B'(\gamma) - 2\varepsilon \,.\, B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \,.\, B'(3\gamma) - + \cdots}{B(\gamma) - 2\varepsilon \,.\, B(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \,.\, B(3\gamma) - + \cdots}.$$

Durch Einsetzen erhält man schließlich die gewünschte Formel der Theorie von Fermi-Dirac:

$$\left.\begin{aligned} a C_{v\,V} = {} & \frac{4\pi m^3 c^3 k}{h^3} \cdot V \,.\, \varepsilon\gamma^2 \cdot \left\{ B''(\gamma) - 2\varepsilon \,.\, B''(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \,.\, B''(3\gamma) - + \cdots \right\} \\ & - \frac{[B'(\gamma) - 2\varepsilon \,.\, B'(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \,.\, B'(3\gamma) - + \cdots]^2}{B(\gamma) - 2\varepsilon \,.\, B(2\gamma) + 3\varepsilon^2 \,.\, B(3\gamma) - + \cdots} \end{aligned}\right\} \quad (63)$$

Diese Gleichung geht für kleines ε, wie leicht zu sehen ist, ebenfalls in die oben abgeleitete Näherungsformel (62) über, die der früheren relativistischen Theorie entspricht.

§ 21. Das kinetische Potential des bewegten Gases. Während bisher durchweg das ruhende Gas behandelt wurde, soll jetzt noch kurz das bewegte Gas betrachtet werden. In der Newtonschen Physik freilich liegt hier überhaupt kein Problem vor, indem einfach die Translationsenergie des bewegten Gases zu der ihm schon im Ruhezustand zukommenden inneren Energie hinzuaddiert wird, woran auch die Quantentheorie nichts ändert. In der Relativtheorie dagegen ist der Sachverhalt ganz anders und viel verwickelter, weil hier die innere und die Translationsenergie eines Körpers nicht streng voneinander trennbar sind. Das hier vorliegende Problem ist bereits 1907 von Planck* in seiner „Dynamik bewegter Systeme“ in allgemeinster Form gestellt und auch gelöst worden. Auf die Ergebnisse dieser Abhandlung gestützt, hatte der Verfasser** bereits in der früheren relativistischen Theorie das Verhalten des bewegten Gases vollständig ableiten können. Das entsprechende ist natürlich auch hier möglich, wie nunmehr angedeutet werden möge.

Vorausgeschickt sei, daß alle Funktionen des ruhenden Gases jetzt mit dem Zeiger 0 versehen werden sollen. Das mechanische wie auch das thermodynamische Verhalten des bewegten Gases (wie jedes bewegten Systems), dessen Geschwindigkeit q, dessen Volumen V und dessen absolute Temperatur T sei, wird nun nach Helmholtz durch sein kinetisches Potential $H(q, V, T)$ charakterisiert. Dieses ist in thermodynamischer Hinsicht eine Verallgemeinerung des Begriffs der freien

* M. Planck, Berlin. Ber. vom 13. Juni 1907; abgedruckt auch Ann. d. Phys. **26**, 1, 1908.

** F. Jüttner, II.

Energie des Gases, indem für ein ruhendes Gas das kinetische Potential gleich seiner negativen freien Energie wird:

$$H_0 = -F_0. \tag{64}$$

Für das bewegte Gas berechnen sich dann seine mechanisch-thermodynamischen Funktionen, nämlich vor allem die Bewegungsgröße G, der Druck, die Entropie und die Energie folgendermaßen:

$$\frac{\partial H}{\partial q} = G, \quad \frac{\partial H}{\partial V} = P, \quad \frac{\partial H}{\partial T} = S, \quad E = qG + TS - H. \tag{65}$$

Dabei sei noch bemerkt, daß der Quotient G/q in der speziellen Relativitätstheorie als transversale Masse M_t bezeichnet wird:

$$M_t = \frac{G}{q}. \tag{66}$$

Die hier auftretende Frage ist nun die, wie man aus dem kinetischen Potential des ruhenden Gases, somit aus F_0, das kinetische Potential H des bewegten Gases erhält. Der Newtonschen Theorie entspricht dieser Ansatz, wie er sich auch bei Helmholtz findet:

$$H = \frac{1}{2} M q^2 - F_0,$$

wo M die Masse des Körpers ist. Bei Berücksichtigung des speziellen Relativitätsprinzips dagegen ist, wie Planck in der oben angeführten schwierigen Untersuchung gezeigt hat, folgender Ansatz für das kinetische Potential anzuwenden:

$$H = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot H_0'. \tag{67}$$

Dabei ist H_0' aus $H_0(V, T)$ in der Weise zu bilden, daß man V durch V' und T durch T' ersetzt gemäß folgenden Formeln:

$$V' = \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \quad T' = \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}. \tag{68}$$

Im Falle Bose-Einstein folgt demgemäß aus (59):

$$\left.\begin{aligned} H_B = &- kNT \log \varepsilon' \\ &+ k \cdot \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} \cdot \frac{VT}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \cdot \left(\varepsilon' \cdot B(\gamma') \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \varepsilon'^2 \cdot B(2\gamma') + \frac{1}{3} \varepsilon'^3 \cdot B(3\gamma') + \cdots \right) \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Hier bedeutet:

$$\gamma' = \frac{m c^2 \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}{kT} \tag{70}$$

und ε' genügt folgender sich auch aus (59) ergebender Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} N = \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} \cdot \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \\ \cdot (\varepsilon' \,.\, B(\gamma') + \varepsilon'^2 \,.\, B(2\gamma') + \varepsilon'^3 \,.\, B(3\gamma') + \cdots). \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

Entsprechend erhält man im Falle Fermi-Dirac aus (60):

$$\left.\begin{aligned} H_F = &- kNT \log \varepsilon' \\ &+ k \cdot \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} \cdot \frac{VT}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \cdot \Big(\varepsilon' \,.\, B(\gamma') \\ &- \frac{1}{2} \varepsilon'^2 \,.\, B(2\gamma') + \frac{1}{3} \varepsilon'^3 \,.\, B(3\gamma') - + \cdots \Big). \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Auch hier ist γ' durch (70) definiert; dagegen genügt ε' folgender aus (60) hervorgehender Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} N = \frac{4\pi m^3 c^3}{h^3} \cdot \frac{V}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \cdot \Big(&\varepsilon' \,.\, B(\gamma') \\ &- \varepsilon'^2 \,.\, B(2\gamma') + \varepsilon'^3 \,.\, B(3\gamma') - + \cdots \Big]. \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Mittels der Gleichungen (65) und (66) folgen jetzt die maßgebenden mechanisch-thermodynamischen Größen des bewegten Gases. Auf eine Durchführung der betreffenden Rechnungen, die wegen des nur impliziten Auftretens der Funktion ε' recht verwickelt werden, soll jedoch hier verzichtet werden.

Breslau, den 26. Januar 1928.

Das Modell der dreiatomigen Molekel von H_2O und CO_2.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Lazin bei Kutno (Polen).

(Eingegangen am 7. Januar 1928.)

In dieser Arbeit wird ein Modell für dreiatomige Molekeln beschrieben und auf Wasserdampf und Kohlensäure angewendet.

a) Das Modell dreiatomiger Molekeln. Es wird hier angenommen, daß die Bausteine des Modells einer dreiatomigen Molekel drei einwertige und positive Ionen und drei Elektronen sind. Die Struktur der Ionen kann in erster Näherung unberücksichtigt bleiben.

Die drei positiven und einwertigen Ionen sollen in diesem Modell auf einer gemeinsamen Geraden liegen, auf welcher sie so verteilt sind, daß die Entfernungen der äußeren Ionen von dem in der Mitte zwischen ihnen liegenden Ion wenigstens in erster Näherung einander gleich sind. Diese Gerade wird als Achse des Moleküls bezeichnet.

Die Elektronen kreisen in einer gemeinsamen Ebene um die Molekelachse. Die gemeinsame Bahnebene der drei Elektronen steht senkrecht auf der Molekelachse und schneidet diese in dem Punkte, in welchem sich das in der Mitte zwischen den beiden anderen liegende Ion befindet.

Die Elektronenbahnen sind Kreisbahnen, deren gemeinsamer Mittelpunkt in dem Durchschnittspunkt der Molekelachse mit der Bahnebene liegt. Die Verteilung der Elektronen auf der gemeinsamen Kreisbahn ist symmetrisch, so daß die Richtungen der benachbarten Ionen, von dem Zentrum der Kreisbahnen beurteilt, um 120^0 gegeneinander verschoben sind.

Im folgenden bezeichnet

d die Entfernung der an den Enden der Molekelachse liegenden Ionen voneinander,

$d/2$ die Entfernung des an jedem Ende der Molekelachse liegenden Ions von dem in der Mitte zwischen ihnen liegenden,

ϱ die Entfernung des in der Elektronenebene liegenden Ions von den Elektronen,

λ die Entfernung zwischen einem Elektron und einem am Ende der Molekelachse liegenden Ion,

e die einwertige Ladung,

ω die Winkelgeschwindigkeit der Elektronen.

Zwischen λ, ϱ und d erhalten wir aus der geometrischen Struktur des Modells die Relation:

$$\lambda^2 = \varrho^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2. \tag{a}$$

Weitere Relationen zwischen λ, ϱ, d, ω finden wir aus den dynamischen Eigenschaften des Modells.

Die geometrische Summe der elektrischen Kräfte, welche auf ein am Ende der Molekelachse liegendes Ion von der Seite der übrigbleibenden Bausteine (zwei Ionen und drei Elektronen) ausgeübt wird, ist wegen des Gleichgewichts der Ionen Null.

Die Projektion dieser Summe auf die Richtung der Molekelachse ist

$$\frac{e^2}{d^2} + \frac{e^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2} - 3\,\frac{e^2}{\lambda^3}\left(\frac{d}{2}\right)$$

Durch Nullsetzen des Wertes und Auflösen nach λ erhalten wir:

$$\frac{1}{\lambda} = 1{,}493\,\frac{1}{d}; \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{10}{3}\cdot\frac{1}{d^3}. \tag{b}$$

Aus (a) und (b) ergibt sich

$$\varrho = 0{,}445\,d; \quad \frac{1}{\varrho} = 2{.}247\,\frac{1}{d}; \quad \frac{1}{\varrho^3} = 11{,}347\,\frac{1}{d^3}. \tag{c}$$

Da bei der Kreisbewegung die Zentrifugalkraft der Elektronen ($m\,\varrho\,\omega^2$) gleich der elektrischen Kraft sein muß, welche von der Seite der übrigbleibenden Bausteine der Molekeln (zwei Elektronen und drei Ionen) in der Richtung des Kreismittelpunkts auf das Elektron wirkt, so haben wir folgende Relation:

$$m\,\varrho\,\omega^2 = \frac{e}{\varrho^2} + 2\,\frac{e^2}{\lambda^3}\,\varrho - 2\,\frac{e^2}{(\varrho\sqrt{3})^3}\cdot\cos 30^0.$$

Da aber

$$\cos 30^0 = \frac{\sqrt{3}}{2}; \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{10}{3}\,\frac{1}{d^3}; \quad \frac{1}{\varrho^3} = 11{,}347\,\frac{1}{d^3},$$

so folgt für $m\,\omega^2$:

$$m\,\omega^2 = 11{,}46\,\frac{e^2}{d^3}. \tag{d}$$

Die Gleichungen (a), (b), (c) und (d) verbinden verschiedene Größen des Modells einer dreiatomigen Molekel.

Wegen der späteren Anwendungen wollen wir jetzt das Trägheitsmoment J des oben beschriebenen Modells berechnen. Die Massen der

an den Enden der Molekelachse liegenden Ionen werden durch m_1 und m_2 und die Masse des in der Mitte zwischen ihnen liegenden Ions wird durch m bezeichnet. Die Koordinaten der drei Massen m_1, m_2, m in bezug auf einen Punkt der Molekelachse, welcher in gleichem Abstande von den beiden entfernten Ionen liegt, sind:

1^0 für die Masse m_1: $-r$,
2^0 „ „ „ m_2: $+r$,
3^0 „ „ „ m: 0.

Die Koordinate R des Schwerpunktes dieser Massen ist, wie bekannt, gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$R = \frac{m_2 r - m_1 r + m \cdot 0}{m_0 + m_1 + m_2},$$

woraus

$$R = \frac{m_2 - m_1}{m + m_1 + m_2} \cdot r.$$

$R > 0$, wenn $m_2 > m_1$.

Die Koordinaten dieser Massen in bezug auf den Schwerpunkt sind:

1^0 für die Masse m_1: $-r - R$,
2^0 „ „ „ m_2: $r - R$,
3^0 „ „ „ m: $-R$.

Für das Trägheitsmoment J erhalten wir also aus der Definitionsgleichung:

$$J = m R^2 + m_1 (r + R)^2 + m_2 (r - R)^2,$$

durch Einsetzen des Ausdruckes von R

$$J = \frac{1}{4} \cdot \frac{(m_1 + m_2)(m + m_1 + m_2) - (m_2 - m_1)^2}{m + m_1 + m_2} d^2,$$

wo

$$r = \frac{d}{2}$$

gesetzt ist.

Bezeichnen wir das Gewicht der Masse m durch M, das Gewicht der Masse m_1 durch M_1 und das Gewicht der Masse m_2 durch M_2, so ist

$$m = \mu \cdot M; \quad m_1 = \mu \cdot M_1; \quad m_2 = \mu \cdot M_2,$$

wo μ die Masse des Wasserstoffions ist,

$$\mu = 1{,}662 \cdot 10^{-24} \text{ CGS},$$

und wir erhalten für das Trägheitsmoment J des hier vorgeschlagenen Modells einer dreiatomigen Molekel

$$J = \frac{1}{4} \frac{(M_1 + M_2)(M + M_1 + M_2) - (M_2 - M_1)^2}{M + M_1 + M_2} \cdot \mu \cdot d^2.$$

Da im allgemeinsten Falle die drei Gewichte M, M_1, M_2 verschieden sind, so haben wir drei verschiedene Werte von J je nach der Verteilung der Massen auf der Molekelachse. Im allgemeinsten Falle haben wir also mit drei Arten von dreiatomigen Molekeln zu rechnen, welche sich nur durch verschiedene Trägheitsmomente und verschiedene elektrische Momente unterscheiden werden. Im Falle, daß zwei Massen gleich sind, haben wir nur zwei Arten von Molekeln. Das ist der Fall bei H_2O und CO_2.

b) Das Wasser (H_2O). Hier sollen zwei Arten von Molekeln unterschieden werden:

1^0 eine symmetrische Molekel,
2^0 eine unsymmetrische Molekel.

Im Modell der symmetrischen Molekel liegen an den Enden der Molekelachse Wasserstoffionen und in der Mitte das Sauerstoffion.

Wenn wir das Gewicht von Wasserstoff mit M_H und das Gewicht von Sauerstoff mit M_O bezeichnen, so haben wir folgende Verteilung der Massen auf der Achse einer symmetrischen Molekel:

$$M_1 = M_H; \quad M = M_O; \quad M_2 = M_H.$$

Das Trägheitsmoment J_{HOH} dieser symmetrischen Molekel ist dann

$$J_{HOH} = \frac{M_H}{2} \cdot \mu \cdot d^2_{H_2O}. \tag{1}$$

Im Modell der umsymmetrischen Molekel des Wassers liegt auf einem Ende der Molekelachse ein Wasserstoffion, auf dem anderen Ende dieser Achse das Sauerstoffion und in der Mitte der Achse das zweite Wasserstoffion.

Für das Trägheitsmoment J_{HHO} dieser unsymmetrischen Molekel erhalten wir, da in diesem Falle

$$M_1 = M_H; \quad M = M_H; \quad M_2 = M_O$$

ist, folgenden Ausdruck

$$J_{HHO} = \frac{1}{4} \cdot \frac{(M_H + M_O)(M_O + 2M_H) - (M_O - M_H)^2}{M_O + 2M_H} \cdot \mu \cdot d^2_{H_2O}; \tag{1_2}$$

für das Verhältnis beider Trägheitsmonente finden wir also:

$$\frac{J_{HHO}}{J_{HOH}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(M_O + M_H)(M_O + 2M_H) - (M_O - M_H)^2}{M_H(M_O + 2M_H)^2},$$

woraus wegen

$$M_H = 1: \quad M_O = 16$$

folgt:

$$\frac{J_{HHO}}{J_{HOH}} = \frac{9}{4} = 2{,}25.$$

Gemäß der Quantentheorie der Rotationsbewegung haben wir für die Rotationsgeschwindigkeiten ω_{HOH} und ω_{HHO} beider Arten von Molekeln die Ausdrücke:

$$\omega_{HOH} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{n}{J_{HOH}}; \quad \omega_{HHO} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{n}{J_{HHO}}, \tag{2}$$

woraus folgt:

$$\frac{\omega_{HOH}}{\omega_{HHO}} = \frac{J_{HHO}}{J_{HOH}} = \frac{9}{4}.$$

Ist das hier beschriebene Modell der dreiatomigen Molekel von H_2O richtig, so dürften sich diese beiden verschiedenen Arten von H_2O-Molekeln wegen ihrer verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten in dem Bau der ultraroten Rotationsspektren bemerkbar machen. In der Tat hat G. Hettner* aus seinen Messungen der Absorptionsspektren von Wasserdampf und ihrer Interpretation als Rotationsspektrum auf die Existenz zweier verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten geschlossen. Diese Rotationsgeschwindigkeiten sind nach G. Hettner* folgende:

$$\omega_1 = 2\pi \cdot 0{,}75 \cdot 10^{12}; \quad \omega_2 = 2\pi \cdot 1{,}73 \cdot 10^{12}.$$

Ist das hier vorgeschlagene Modell von H_2O richtig, so dürfte das Verhältnis von $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ gleich dem Verhältnis von $\frac{\omega_{HOH}}{\omega_{HHO}}$ sein.

Da

$$\frac{\omega_1}{\omega_1} = 2{,}3; \quad \frac{\omega_{HOH}}{\omega_{HHO}} = 2{,}25$$

ist, so folgt, daß die verlangte Identität mit großer Genauigkeit erfüllt ist.

Man kann also die Existenz verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten auf die Existenz zweier Arten von Molekeln zurückführen.

Um absolute Werte von ω_{HOH}, ω_{HHO}, J_{HOH}, J_{HHO} berechnen zu können, müssen wir die Größe d kennen. Diese erhält man aus dem Ausdruck:

$$K = 1 + 5{,}05 \cdot 10^{19} \cdot d^3 \tag{δ}$$

für die Dielektrizitätskonstante eines dreiatomigen Gases [Teil (*d*)], wo K die Dielektrizitätskonstante des Wasserdampfes ist. Da

$$K_{H_2O} = 1{,}000\,514,$$

so folgt aus (δ) für d_{H_2O}:

$$d_{H_2O} = 2{,}16 \cdot 10^{-8}; \quad d^3_{H_2O} = 4{,}688 \cdot 10^{-16}.$$

* G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 545, 1918.

Durch Einsetzen des Zahlenwertes von d_{H_2O} in (1_1), (1_2), (2) erhalten wir für J_{HOH}, J_{HHO}, ω_{HOH}, ω_{HHO}

$$J_{HOH} = 3{,}88 \cdot 10^{-40}, \qquad J_{HHO} = 8{,}72 \cdot 10^{-40},$$
$$\omega_{HOH} = 2\pi \cdot 0{,}425 \cdot 10^{12} \cdot n, \quad \omega_{HHO} = 2\pi \cdot 0{,}19 \cdot 10^{12} \cdot n.$$

Diese Werte von ω_{HOH} und ω_{HHO} stimmen für $n = 4$ mit den Zahlenwerten von ω_1 und ω_2, denn: für $n = 4$ haben wir:

$$\omega_{HOH} = 2\pi \cdot 1{,}70 \cdot 10^{12}; \quad \omega_{HHO} = 2\pi \cdot 0{,}76 \cdot 10^{12},$$

während

$$\omega_2 = 2\pi \cdot 1{,}73 \cdot 10^{12}, \qquad \omega_1 = 2\pi \cdot 0{,}75 \cdot 10^{12}$$

ist. Es muß hier noch auf eine Eigenschaft des Absorptionsspektrums aufmerksam gemacht werden. In dem Absorptionsspektrum von Wasserdampf gibt es zwei Absorptionsbanden, deren Maxima den Wellenlängen 6,25 und 2,66 μ, und zwei Absorptionsbanden, deren Maxima den Hälften dieser Wellenlängen, also 3,15 und 1,37 μ entsprechen*. Diese Wellenlängen sind den Hauptschwingungen und ihren Oberschwingungen zugeschrieben.

Hier soll gezeigt werden, daß das Verhältnis dieser Wellenlängen dem Verhältnis der Trägheitsmomente J_{HOH} und J_{HHO} nahezu gleich ist.

In Wirklichkeit haben wir:

$$\frac{6{,}26}{2{,}66} = 2{,}36; \quad \frac{2{,}14}{1{,}37} = 2{,}29,$$

während

$$\frac{J_{HHO}}{J_{HOH}} = 2{,}25$$

ist. Diese Zahlen stimmen also ganz gut.

Dies Resultat scheint für eine andere Interpretation der Wellenlängen 6,26, 4,15, 2,66 und 1,37 μ zu sprechen, wie die im allgemeinen gegebene.

Man kann noch eine andere indirekte Prüfung der Anwendbarkeit des Modells auf H_2O vornehmen. Für die diamagnetische Suszeptibilität einer dreiatomigen Molekel haben wir [Teil (c), Gleichung (i)] folgenden Ausdruck:

$$\chi_{III} = -1{,}70 \cdot 10^6 \cdot d^2. \qquad \text{(i)}$$

Durch Einsetzen des Zahlenwertes von d_{H_2O} erhalten wir für die diamagnetische Suszeptibilität von Wasserdampf:

$$\chi_{H_2O} = -7{,}97 \cdot 10^{-10}$$

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **3**, 45, 1920.

Wenn man annimmt, daß die Struktur der Molekel im flüssigen wie im gasförmigen Zustande dieselbe ist, so müssen sich die entsprechenden Suszeptibilitäten $\chi_{fl.\,H_2O}$ und $\chi_{g.\,H_2O}$ wie die entsprechenden Dichten $\varrho_{fl.}$ und $\varrho_{g.}$ verhalten, also

$$\frac{\chi_{fl.\,H_2O}}{\chi_{g.\,H_2O}} = \frac{\varrho_{fl.}}{\varrho_{g.}}.$$

Da aber:

$$\varrho_{fl.} = 0{,}99; \quad \varrho_{g.} = 8 \cdot 10^{-4},$$

so folgt für $\chi_{H_2O\,fl.}$

$$\chi_{H_2O\,fl.} = -0{,}98 \cdot 10^{-6},$$

während nach J. Weiss und A. Piccard*

$$\chi_{H_2O\,fl.} = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$$

ist. Beide Zahlen stimmen also ganz gut überein.

Es muß noch bemerkt werden, daß die symmetrische Molekel (H O H) kein elektrisches Moment hat, während die unsymmetrische Molekel ein von Null verschiedenes elektrisches Moment haben darf. In der von Debye aufgestellten Gleichung

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{\varrho} = a + \frac{b}{T}$$

hängt das Glied b/T nur von der unsymmetrischen Molekel (H H O) ab, woraus folgt, daß bei der Berechnung des elektrischen Momentes aus der oben gegebenen Formel die Zahl der unsymmetrischen Molekeln bekannt sein muß.

c) Kohlensäure (CO_2). Zur Prüfung des beschriebenen Modells der dreiatomigen Molekel im Falle von Kohlensäure wird die Entfernung d_{CO_2} zwischen den an den Enden der Molekelachse liegenden Ionen berechnet:

1° aus dem Zahlenwert der Dielektrizitätskonstante,

2° aus dem Zahlenwert der diamagnetischen Suszeptibilität,

und es wird gezeigt, daß die beiden Zahlen für d_{CO_2} gut miteinander übereinstimmen.

Da $K_{CO_2} = 1{,}000984$

ist, so erhalten wir aus dem Ausdruck [Teil *d*), Gleichung (δ)]

$$K = 1 + 5{,}06 \cdot 10^{19} \cdot d^3 \qquad (\delta)$$

folgenden Wert für d_{CO_2}:

$$d_{CO_2} = 2{,}68 \cdot 10^{-8}.$$

* P. Weiss und A. Piccard, C. R. **155**, 1235, 1912.

Nach E. Lehrer* ist die diamagnetische Suszeptibilität χ'_{CO_2}, bezogen auf die Einheitsmasse,

$$\chi_{CO_2} = -0{,}52 \cdot 10^{-6}.$$

Der Ausdruck der diamagnetischen Suszeptibilität χ'_{III} einer dreiatomigen Molekel, bezogen auf die Einheitsmasse, lautet [Teil *e*), Gleichung (*i'*)]:

$$\chi'_{III} = -\frac{1{,}70 \cdot 10^6}{\varrho} d^2.$$

Da:
$$\varrho_{CO_2} = 1{,}96 \cdot 10^{-3}$$

ist, so folgt aus dem Zahlenwert von χ'_{CO_2}

$$d_{CO_2} = 2{,}44 \cdot 10^{-8}.$$

Die beiden Zahlen für d_{CO_2} stimmen also sehr gut überein. Ähnlich wie im Falle von Wasser müssen wir für Kohlensäure zwei Arten von Molekeln unterscheiden. Es wird also geben:

1° eine symmetrische Molekel (OCO),

2° eine unsymmetrische Molekel (OOC).

Bei der symmetrischen Molekel liegen an den Enden der Molekelachse Sauerstoffionen und in der Mitte ein Kohlenstoffion. Für das Trägheitsmoment J_{OCO} dieser Molekel haben wir wegen

$$M_1 = M_O, \quad M = M_C, \quad M_2 = M_O$$

folgenden Ausdruck:

$$J_{OCO} = \frac{M_O}{2} \mu d^2_{CO_2}.$$

In der unsymmetrischen Molekel liegen an den Enden der Molekelachse ein Sauerstoffion und ein Kohlenstoffion, während sich in der Mitte der Achse das zweite Sauerstoffion befindet. Da hier

$$M_1 = M_O, \quad M = M_O, \quad M_2 = M_C,$$

so erhalten wir für das Trägheitsmoment J_{OOC} einer unsymmetrischen Molekel von CO_2

$$J_{OOC} = \frac{1}{4} \frac{(M_C + 2M_O)(M_C + M_O) - (M_O - M_C)^2}{M_C + 2M_O} \cdot \mu d^2_{CO_2}.$$

Nun ist $M_O = 16$; $M_C = 12$; es folgt also

$$J_{OCO} = 8 \cdot \mu d^2_{CO_2}, \quad J_{OOC} = \frac{76}{11} \cdot \mu d^2_{CO},$$

woraus wegen

$$\mu = 1{,}662 \cdot 10^{-24}, \quad d^2_{CO_2} = 7{,}23 \cdot 10^{-16}$$

folgt:
$$J_{OCO} = 9{,}6 \cdot 10^{-39}, \quad J_{OOC} = 8{,}29 \cdot 10^{-39}.$$

---

* E. Lehrer, Ann. d. Phys. **81**, 229, 1926.

Für entsprechende Rotationsgeschwindigkeiten ω_{OCO} und ω_{OOC} erhalten wir aus der Definitionsgleichung

$$\omega = 2\pi \frac{h}{4\pi^2} \cdot \frac{n}{J}$$

folgende Werte:

$$\omega_{OCO} = 2\pi \cdot 0{,}0172 \cdot 10^{12} \cdot n; \quad \omega_{OOC} = 2\pi \cdot 0{,}02 \cdot 10^{12} \cdot n.$$

In Analogie zum Wasserstoff dürfte man erwarten, daß es im Absorptionsspektrum von CO_2 zwei solche Absorptionsbanden gibt, deren den Maximis entsprechende Wellenlängen in demselben Verhältnis zueinander stehen wie die Trägheitsmomente J_{OCO} und J_{OOC}.

Zwischen den von Clemens Schaefer und B. Philipps* beobachteten Absorptionsbanden gibt es zwei bei den Wellenlängen 12,7 μ und 14,87 μ, welche diese Erwartung erfüllen, denn für das Verhältnis beider Wellenlängen haben wir:

$$\frac{14{,}87}{12{,}7} = 1{,}170,$$

während

$$\frac{J_{OCO}}{J_{OOC}} = 1{,}158$$

ist. Wir können also die diesen Wellenlängen entsprechenden Frequenzen

$$23{,}62 \cdot 10^{12}, \quad 20{,}17 \cdot 10^{12}$$

in Analogie mit Wasser als Grundfrequenzen annehmen. Daß dies wirklich erlaubt ist, zeigt die unten stehende Tabelle, in welcher sich alle von Cl. Schaefer und B. Philipps bestimmten Wellenlängen mit großer Genauigkeit als Kombinationen der oben angegebenen Frequenzen darstellen lassen.

Schwingungszahl	λ (beob.)	λ (ber.)	Schwingungszahl	λ (beob.)	λ (ber.)
ν_0	12,47	—	$6\nu_0$	2,09	2,08
ν_1	14,87	—	$3\nu_0 + 2\nu_1$	2,72	2,69
			$3\nu_0 + \nu_1$	3,28	3,29
$\nu_0 + 9\nu_1$	1,46	1,46	$3\nu_0$	4,25	4,16
$6\nu_0 + 2\nu_1$	1,61	1,64	$3\nu_1$	4,88	4,96
$2\nu_0 + 5\nu_1$	2,02	2,02			

Die Wellenlängen sind nach Cl. Schaefer und B. Philipps angegeben.

* Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.

d) Dielektrische Konstante dreiatomiger Molekeln. Wir bezeichnen mit

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \varrho\cos\varphi, & y_1 &= \varrho\sin\varphi, & z_1 &= 0,\\ x_2 &= -\varrho\sin(30+\varphi), & y_2 &= \varrho\cos(30+\varphi), & z_2 &= 0,\\ x_3 &= -\varrho\cos(60+\varphi), & y_3 &= -\varrho\sin(60+\varphi), & z_3 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

die Koordinaten der drei Elektronen im ungestörtem Zustande und mit $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1$; $\delta x_2, \delta y_2, \delta z_2$; $\delta x_3, \delta y_3, \delta z_3$ die Störungen der Koordinaten entsprechender Elektronen, welche durch das äußere konstante elektrische Feld E verursacht sind. Wenn wir im ungestörten Zustande der dreiatomigen Molekel das oben besprochene Modell zugrunde legen und annehmen, daß das äußere Feld nur die Bahnen der Elektronen, aber nicht die Positionen der Ionen beeinflußt, so erhalten wir zur Bestimmung von $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1$; $\delta x_2, \delta y_2, \delta z_2$; $\delta x_3, \delta y_3, \delta z_3$ folgende Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} m\,\delta x_1'' = &-\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-3\frac{x_1^2}{\varrho^2}\right\}\delta x_1 - 2\frac{e^2}{\lambda^3}\left\{1-3\frac{x_1^2}{\lambda^2}\right\}\delta x_1 + 6\frac{e^2}{\lambda^5}x_1y_1\,\delta y_1\\ &+3\frac{e^2}{\varrho^5}x_1y_1\,\delta y_1 - eE_x + \frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-\frac{(x_1-x_2)^2}{\varrho^2}\right\}(\delta x_1-\delta x_2)\\ &+\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-\frac{(x_1-x_3)^2}{\varrho^2}\right\}(\delta x_1-\delta x_3)\\ &-\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^5}(x_1-x_2)(y_1-y_2)(\delta y_1-\delta y_2)\\ &-\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^5}(x_1-x_3)(y_1-y_3)(\delta y_1-\delta y_3),\\ m\,\delta y_1'' = &-\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-3\frac{y_1^2}{\varrho^2}\right\}\delta y_1 - 2\frac{e^2}{\lambda^3}\left\{1-3\frac{y_1^2}{\lambda^2}\right\}\delta y_1 + 6\frac{e^2}{\lambda^5}x_1y_1\,\delta x_1\\ &+3\frac{e^2}{\varrho^5}x_1y_1\,\delta x_1 + \frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-\frac{(y_1-y_2)^2}{\varrho^2}\right\}(\delta y_1-\delta y_2)\\ &+\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}\left\{1-\frac{(y_1-y_3)^2}{\varrho^2}\right\}(\delta y_1-\delta y_3) - eE_y\\ &-\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^5}(x_1-x_2)(y_1-y_2)(\delta x_1-\delta x_2)\\ &-\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^5}(x_1-x_3)(y_1-y_3)(\delta x_1-\delta x_3),\\ m\,\delta z_1'' = &\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}(\delta z_1-\delta z_2) + \frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{\varrho^3}(\delta z_1-\delta z_3)\\ &-\left\{\frac{e^2}{\varrho^3}+2\frac{e^2}{\lambda^3}-6\frac{e^2}{\lambda^5}\left(\frac{d}{2}\right)^2\right\}\delta z_1 - eE_z \end{aligned}$$

und sechs diesen drei nachgebildete Gleichungen für die Störungen δx_2, δy_2, δz_2; δx_3, δy_3, δz_3.

Durch Einsetzen der Ausdrücke von $x_1 y_1 z_1$, $x_2 y_2 z_2$, $x_3 y_3 z_3$, welche durch (a) gegeben sind, in diese Gleichungen erhalten wir, da

$$x_3 - x_2 = \varrho\sqrt{3}\sin\varphi, \qquad y_3 - y_2 = -\varrho\sqrt{3}\cos\varphi,$$
$$x_1 - x_3 = \varrho\sqrt{3}\cos(30+\varphi), \qquad y_1 - y_3 = \varrho\sqrt{3}\sin(30+\varphi),$$
$$x_2 - x_1 = -\varrho\sqrt{3}\sin(60+\varphi), \qquad y_2 - y_1 = \varrho\sqrt{3}\cos(60+\varphi)$$

und

$$\frac{1}{\varrho^3} = 11{,}347\,\frac{1}{d^3}, \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{10}{3}\frac{1}{d^3}, \quad \frac{1}{\lambda^5}\left(\frac{d}{2}\right)^2 = 1{,}859\,\frac{1}{d^3}, \quad \varrho^2 = 0{,}198\,d^2$$

ist, folgende Ausdrücke für neun Differentialgleichungen, welche die Störungen δx_1, δy_1, δz_1; δx_2, δy_2, δz_2; δx_3, δy_3, δz_3 definieren.

$$\begin{aligned} m\,\delta x_1'' = &-\{18{,}01 - 42{,}87\cos^2\varphi\}\frac{e^2}{d^3}\delta x_1 + 42{,}87\,\frac{e^2}{d^3}\cos\varphi\sin\varphi\,\delta y_1 \\ &- e E_x + \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_1 - \delta x_2 + \delta x_1 - \delta x_3\} \\ &+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^2(60+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2) \\ &- \cos^2(30+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3) \\ &+ \sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2) \\ &- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3)\}, \end{aligned} \tag{A_1}$$

$$\begin{aligned} m\,\delta y_1'' = &-\{18{,}01 - 42{,}87\sin^2\varphi\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_1 + 42{,}87\,\frac{e^2}{d^3}\sin\varphi\cos\varphi\,\delta x_1 \\ &+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_1 - \delta y_2 + \delta y_1 - \delta y_3\} \\ &+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(60+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2) \\ &- \sin^2(30+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3) \\ &+ \sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2) \\ &- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3)\}, \end{aligned} \tag{A_2}$$

$$m\,\delta z_1'' = \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{d^3}(\delta z_1 - \delta z_2 + \delta z_1 - \delta z_3) - 6{,}855\,\frac{e^2}{d^3}\delta z_1 - e E_z. \tag{A_3}$$

$$
\begin{aligned}
m\,\delta x_2'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\sin^2(30+\varphi)\}\,\delta x_2 \\
&- 42{,}88\sin(30+\varphi)\cos(30+\varphi)\,\delta y_2 \\
&+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_2 - \delta x_1 + \delta x_2 - \delta x_3\} - e E_x \\
&+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^2(60+\varphi)(\delta x_2 - \delta x_1) \\
&- \sin^2\varphi\,(\delta x_2 - \delta x_3) \\
&+ \sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta y_2 - \delta y_1) \\
&+ \sin\varphi\cos\varphi\,(\delta y_2 - \delta y_3)\}, \qquad (B_1)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
m\,\delta y_2'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\cos^2(30+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\,\delta y_2 \\
&- 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\sin(30+\varphi)\cos(30+\varphi)\,\delta x_2 \\
&+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_2 - \delta y_1 + \delta y_2 - \delta y_3\} \\
&+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(60+\varphi)(\delta y_2 - \delta y_1) \\
&- \cos^2\varphi\,(\delta y_2 - \delta y_3) \\
&+ \sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta x_2 - \delta x_1) \\
&+ \cos\varphi\sin\varphi\,(\delta x_2 - \delta x_3)\}, \qquad (B_2)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
m\,\delta z_2'' = &\frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta z_2 - \delta z_1 + \delta z_2 - \delta z_3\} \\
&- 6{,}855\frac{e^2}{d^3}\,\delta z_2 - e E_z, \qquad (B_3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
m\,\delta x_3'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\cos^2(60+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\,\delta x_3 \\
&+ 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos(60+\varphi)\sin(60+\varphi)\,\delta y_3 \\
&+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_3 - \delta x_1 + \delta x_3 - \delta x_2\} - e E_x \\
&+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(30+\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1) \\
&- \sin^2\varphi\,(\delta x_3 - \delta x_2) \\
&- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1) \\
&+ \sin\varphi\cos\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_2)\}, \qquad (C_1)
\end{aligned}
$$

$$m\,\delta y_3'' = -\{18{,}01 - 42{,}88\sin^2(60+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_3$$
$$+ 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos(60+\varphi)\sin(60+\varphi)\,\delta x_3$$
$$+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_3 - \delta y_1 + \delta y_3 - \delta y_2\}$$
$$+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^3(30+\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$- \cos^2\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_2)$$
$$- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$+ \cos\varphi\sin\varphi\,(\delta x_3 - \delta x_2)\}, \qquad (C_2)$$

$$m\,\delta z_3'' = \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta z_3 - \delta z_1 + \delta z_3 - \delta z_2\}$$
$$- 6{,}855\frac{e^2}{d^3}\delta z_3 - e E_z, \qquad (C_3)$$

wo wir

$$E_y = 0$$

gesetzt haben.

Nach leichter Umformung erhalten wir:

$$m\,\delta x_1'' = \{3{,}43 + 21{,}44\cos 2\varphi\}\frac{e^2}{d^3}\delta x_1 + 21{,}44\frac{e^2}{d^3}\sin 2\varphi\,\delta y_1 - e E_x$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_1 - \delta x_2 + \delta x_1 - \delta x_3\}$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\cos(120+2\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2)$$
$$- \cos(60+2\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3) + \sin(120+2\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2)$$
$$- \sin(60+2\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3)\}, \qquad (A_1')$$

$$m\,\delta y_1'' = \{3{,}43 - 21{,}44\cos 2\varphi\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_1 + 21{,}44\frac{e^2}{d^3}\sin 2\varphi\,\delta x_1$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_1 - \delta y_2 + \delta y_1 - \delta y_3\}$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos(120+2\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2)$$
$$+ \cos(60+2\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3) + \sin(120+2\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2)$$
$$- \sin(60+2\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3)\}, \qquad (A_2')$$

$$m\,\delta x_2'' = \{3{,}42 - 21{,}44\cos(60 + 2\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta x_2$$
$$- 21{,}44\frac{e^2}{d^3}\sin(60 + 2\varphi)\,\delta y_2$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_2 - \delta x_1 + \delta x_3 - \delta x_3\} - e E_x$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\cos(120 + 2\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$+ \cos 2\varphi\,(\delta x_3 - \delta x_3) + \sin(120 + 2\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$+ \sin 2\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_3)\}, \qquad (B_1')$$

$$m\,\delta y_2'' = \{3{,}43 + 21{,}44\cos(60 + 2\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_2$$
$$- 21{,}44\sin(60 + 2\varphi)\,\delta x_2$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_3 - \delta y_1 + \delta y_3 - \delta y_3\}$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos(120 + 2\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$- \cos 2\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_3) + \sin(120 + 2\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$+ \sin 2\varphi\,(\delta x_2 - \delta x_3)\}, \qquad (B_2')$$

$$m\,\delta x_3'' = \{3{,}43 + 21{,}44\cos(120 + 2\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta x_3$$
$$+ 21{,}44\frac{e^2}{d^3}\sin(120 + 2\varphi)\,\delta y_3$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_3 - \delta x_1 + \delta x_3 - \delta x_2\} - e E_x$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos(60 + 2\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$+ \cos 2\varphi\,(\delta x_3 - \delta x_2) - \sin(60 + 2\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$+ \sin 2\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_2)\}, \qquad (C_1')$$

$$m\,\delta y_3'' = \{3{,}43 - 21{,}44\cos(120 + 2\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_3$$
$$+ 21{,}44\frac{e^2}{d^3}\sin(120 + 2\varphi)\,\delta x_3$$
$$- 1{,}09\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_3 - \delta y_1 + \delta y_3 - \delta y_2\}$$
$$+ \frac{11{,}347}{2\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{+\cos(60 + 2\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$- \cos 2\varphi\,(\delta y_3 - \delta y_2) - \sin(60 + 2\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$+ \sin 2\varphi\,(\delta x_3 - \delta x_2)\}, \qquad (C_2')$$

wo

$$2\varphi = 2\omega t$$

und

$$m\omega^2 = 11{,}46\frac{e^2}{d^3}$$

ist.

$$m\delta z_1'' = \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta z_1 - \delta z_2 + \delta z_1 - \delta z_3\}$$

$$- 6{,}855\frac{e^2}{d^3}\delta z_1 - e E_z, \qquad (A_3')$$

$$m\delta z_2'' = \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta z_2 - \delta z_1 + \delta z_2 - \delta z_3\}$$

$$- 6{,}855\frac{e^2}{d^3}\delta z_2 - e E_z, \qquad (B_3')$$

$$m\delta z_3'' = \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta z_3 - \delta z_1 + \delta z_3 - \delta z_2\}$$

$$- 6{,}855\frac{e^2}{d^3}\delta z_3 - e E_z. \qquad (C_3')$$

Die Gleichungen (A_1'), (A_2'), (B_1'), (B_2'), (C_1'), (C_2') haben folgende Lösungen:

$$\delta x_1 = -0{,}1524\frac{d^3}{e}E_x + 0{,}071\frac{d^3}{e}E_x\cos 2\omega t,$$

$$\delta x_2 = -0{,}1524\frac{d^3}{e}E_x - 0{,}071\frac{d^3}{e}E_x\cos(60 + 2\omega t),$$

$$\delta x_3 = -0{,}1524\frac{d^3}{e}E_x + 0{,}071\frac{d^3}{e}E_x\cos(120 + 2\omega t),$$

$$\delta y_1 = 0{,}071\sin 2\omega t\cdot\frac{d^3}{e}E_x,$$

$$\delta y_2 = -0{,}071\frac{d^3}{e}E_x\sin(60 + 2\omega t),$$

$$\delta y_3 = 0{,}071\frac{d^3}{e}E_x\sin(120 + 2\omega t).$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese Ausdrücke für die Störungen das System der Gleichungen (A_1'), (A_2'), (B_1'), (B_2'), (C_1'), (C_2') erfüllen, wenn man sie einsetzt und beachtet, daß:

$$\delta x_1 - \delta x_2 = 0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \sin(120 + 2\varphi),$$

$$\delta x_1 - \delta x_3 = 0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \sin(60 + 2\varphi),$$

$$\delta y_1 - \delta y_2 = -\,0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos(120 + 2\varphi),$$

$$\delta y_1 - \delta y_3 = -\,0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos(60 + 2\varphi),$$

$$\delta x_2 - \delta x_3 = 0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \sin 2\varphi,$$

$$\delta y_2 - \delta y_3 = -\,0{,}071\,\sqrt{3}\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos 2\varphi,$$

$$2\,\delta x_1 - \delta x_2 - \delta x_3 = 3 \cdot 0{,}071\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos 2\varphi,$$

$$2\,\delta y_1 - \delta y_2 - \delta y_3 = 3 \cdot 0{,}071\,\frac{d^3}{e}\,E_x \sin 2\varphi,$$

$$2\,\delta x_3 - \delta x_1 - \delta x_2 = 3 \cdot 0{,}071\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos(120 + 2\varphi),$$

$$2\,\delta y_3 - \delta y_1 - \delta y_2 = 3 \cdot 0{,}071 \cdot \frac{d^3}{e}\,E_x \sin(120 + 2\varphi),$$

$$2\,\delta x_2 - \delta x_1 - \delta x_3 = -\,3 \cdot 0{,}071\,\frac{d^3}{e}\,E_x \cos(60 + 2\varphi),$$

$$2\,\delta y_2 - \delta y_1 - \delta y_3 = -\,3 \cdot 0{,}071\,\frac{d^3}{e}\,E_x \sin(60 + 2\varphi).$$

Durch Addition von δx_1, δx_2, δx_3 einerseits und δy_1, δy_2, δy_3 andererseits finden wir, daß

$$\delta x_1 + \delta x_2 + \delta x_3 = -\,0{,}4572 \cdot \frac{d^3}{e}\,E_x, \qquad (\omega_1)$$

$$\delta y_1 + \delta y_2 + \delta y_3 = 0, \qquad (\omega_2)$$

weil

$$\cos 2\omega t + \cos(120 + 2\omega t) - \cos(60 + 2\omega t) = 0,$$
$$\sin 2\omega t + \sin(120 + 2\omega t) - \sin(60 + 2\omega t) = 0.$$

Durch Addition der Gleichungen (A_3'), (B_3'), (C_3') erhalten wir:

$$m(\delta z_1'' + \delta z_2'' + \delta z_3'') = -6{,}855\,\frac{e^2}{d^3}(\delta z_1 + \delta z_2 + \delta z_3) - 3\,e\,E_z.$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\delta z_1 + \delta z_2 + \delta z_3 = -0{,}437\,\frac{d^3}{e}\,E_z + \alpha\cos st, \qquad (\varkappa)$$

wo

$$s = \sqrt{6{,}855\,\frac{e^2}{m\,d^3}}.$$

Die drei Komponenten p_x, p_y, p_z des induzierten elektrischen Moments p sind der Definition nach:

$$p_x = -e(\delta x_1 + \delta x_2 + \delta x_3),$$
$$p_y = -e(\delta y_1 + \delta y_2 + \delta y_3),$$
$$p_z = -e(\delta z_1 + \delta z_2 + \delta z_3).$$

Durch Einführung der Ausdrücke (ω_1), (ω_2) und $(\varkappa)$ von $\delta x_1 + \delta x_2 + \delta x_3$; $\delta y_1 + \delta y_2 + \delta y_3$; $\delta z_1 + \delta z_2 + \delta z_3$ erhalten wir:

$$p_x = 0{,}457\,d^3.E_x; \quad p_y = 0; \quad p_z = 0{,}437\,d^3E_z,$$

da

$$\overline{\cos st} = 0$$

ist. Für die Projektion p_E von p auf die Richtung des Feldes E finden wir:

$$p_E = p_x\frac{E_x}{E} + p_y\frac{E_y}{E} + p_z\frac{E_z}{E},$$

woraus durch Einsetzen der Ausdrücke von p_x, p_y, p_z folgt:

$$p_E = 0{,}457\,d^3\frac{E_x^2}{E} + 0{,}437\,\frac{d^3}{E}E_z^2;$$

wenn wir uns auf hohe Temperaturen beschränken, so können wir jede Richtung von p als gleichwahrscheinlich annehmen, so daß

$$\overline{E_x^2} = \tfrac{2}{3}E^2; \quad \overline{E_z^2} = \tfrac{1}{3}E^2$$

wird, woraus wir für den Mittelwert von p_E erhalten:

$$\overline{p_E} = 0{,}448\,.\,d^3\,.\,E. \qquad (\lambda)$$

Aus der Definitionsgleichung der Dielektrizitätskonstante

$$K = 1 + \frac{4\pi}{3}N_0\frac{\overline{p_E}}{E}$$

erhalten wir durch Einsetzen des Ausdruckes (λ) von $\overline{p_E}$ für die Dielektrizitätskonstante dreiatomiger Gase:

$$K = 1 + 0{,}597\,\pi N_0 d^3,$$

woraus wir wegen

$$N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$$
$$K = 1 + 5{,}06 \cdot 10^{19} \cdot d^3 \qquad (\delta)$$

erhalten. Das ist der gesuchte Ausdruck der Dielektrizitätskonstante dreiatomiger Gase.

e) Diamagnetische Suszeptibilität dreiatomiger Molekeln. Zur Berechnung des induzierten magnetischen Moments des hier benutzten Modells einer dreiatomigen Molekel werden wir die Störungsgleichungen (A_1), (A_2), (B_1), (B_2), (C_1), (C_2) anwenden, wo die mechanische Kraft des elektrischen Feldes durch eine mechanische Kraft eines konstanten magnetischen Feldes ersetzt wird.

Entsprechende Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} m\delta x_1'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\cos^3\varphi\}\frac{e^2}{d^2}\cdot\delta x_1 + 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos\varphi\sin\varphi\,\delta y_1 \\ &+\frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_1 - \delta x_2 + \delta x_1 - \delta x_3\} + \frac{e}{c}\cdot\varrho\cdot\omega\cdot H_z\cos\varphi \\ &+\frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^2(60+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2) \\ &+\sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2) - \cos^2(30+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3) \\ &-\cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3)\}, \end{aligned} \qquad (A_1'')$$

$$\begin{aligned} m\delta y_1'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\sin^2\varphi\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_1 + 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos\varphi\sin\varphi\,\delta x_1 \\ &+\frac{11{,}347}{3\sqrt{2}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_1 - \delta y_2 + \delta y_1 - \delta y_3\} + \frac{e}{c}\varrho\,\omega\,.\,H_z\sin\varphi \\ &+\frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(60+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_2) \\ &+\sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_2) - \sin^2(30+\varphi)(\delta y_1 - \delta y_3) \\ &-\cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta x_1 - \delta x_3)\}, \end{aligned} \qquad (A_2'')$$

$$\begin{aligned} m\delta x_2'' = &-\{18{,}01 - 42{,}88\sin^2(30+\varphi)\}\delta x_2 \\ &-42{,}88\frac{e^2}{d^3}\sin(30+\varphi)\cos(30+\varphi)\delta y_2 \\ &+\frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_2 - \delta x_1 + \delta x_2 - \delta x_3\} + \frac{e}{c}H_z\,.\,\varrho\,.\,\omega\cos(120+\varphi) \\ &+\frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^2(60+\varphi)(\delta x_2 - \delta x_1) \\ &+\sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta y_2 - \delta y_1) - \sin^2\varphi\,(\delta x_2 - \delta x_3) \\ &+\sin\varphi\cos\varphi\,(\delta y_2 - \delta y_3)\}. \end{aligned} \qquad (B_1'')$$

$$m\delta y_2'' = -\{18{,}01 - 42{,}88\cos^2(30+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_2$$
$$- 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\sin(30+\varphi)\cos(30+\varphi)\delta x_2$$
$$+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_2 - \delta y_1 + \delta y_2 - \delta y_3\} + \frac{e}{c}H_z\varrho\omega\sin(120+\varphi)$$
$$+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(60+\varphi)(\delta y_2 - \delta y_1)$$
$$+ \sin(60+\varphi)\cos(60+\varphi)(\delta x_2 - \delta x_1) - \cos^2\varphi(\delta y_2 - \delta y_3)$$
$$+ \cos\varphi\sin\varphi(\delta x_2 - \delta x_3)\}, \qquad (B_2'')$$

$$m\delta x_3'' = -\{18{,}01 - 42{,}88\cos^2(60+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta x_3$$
$$+ 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos(60+\varphi)\sin(60+\varphi)\delta y_3$$
$$+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta x_3 - \delta x_1 + \delta x_3 - \delta x_2\} - \frac{e}{c}H_z\varrho\omega\cdot\cos(60+\varphi)$$
$$+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\cos^2(30+\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1)$$
$$- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1) - \sin^2\varphi(\delta x_3 - \delta x_2)$$
$$+ \sin\varphi\cos\varphi(\delta y_3 - \delta y_2)\}, \qquad (C_1'')$$

$$m\delta y_3'' = -\{18{,}01 - 42{,}88\sin^2(60+\varphi)\}\frac{e^2}{d^3}\delta y_3$$
$$+ 42{,}88\frac{e^2}{d^3}\cos(60+\varphi)\sin(60+\varphi)\delta x_3$$
$$+ \frac{11{,}347}{3\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{\delta y_3 - \delta y_1 + \delta y_3 - \delta y_2\} - \frac{e}{c}\varrho\cdot\varphi H_z\sin(60+\varphi)$$
$$+ \frac{11{,}347}{\sqrt{3}}\frac{e^2}{d^3}\{-\sin^2(30+\varphi)(\delta y_3 - \delta y_1)$$
$$- \cos(30+\varphi)\sin(30+\varphi)(\delta x_3 - \delta x_1) - \cos^2\omega(\delta y_3 - \delta y_2)$$
$$+ \cos\varphi\sin\varphi(\delta x_3 - \delta x_2)\}. \qquad (C_2'')$$

Die Gleichungen (A_3), (B_3), (C_3) bleiben unberücksichtigt, weil die Störungen δz_1, δz_2, δz_3 im äußeren magnetischen Felde H kleine Größen höherer Ordnung sind.

Wir werden hier ähnlich wie bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität zwei- und einatomiger Gase zwei Lösungen unterscheiden.

Erste Lösung. Die Gleichungen (A_1''), (A_2''), (B_1''), (B_2''), (C_1''), (C_2'') sind durch folgende Ausdrücke von δx_1, δx_2, δx_3, δy_1, δy_2, δy_3 erfüllt.

$$\left.\begin{aligned}
\delta x_1 &= -0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos\varphi,\\
\delta x_2 &= -0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos(120+\varphi),\\
\delta x_3 &= \;\;0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos(60+\varphi),\\
\delta y_1 &= -0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin\varphi,\\
\delta y_2 &= -0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin(120+\varphi),\\
\delta y_3 &= \;\;0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin(60+\varphi).
\end{aligned}\right\}\qquad(\gamma)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß die Ausdrücke (γ) das System von den Gleichungen (A_1''), (A_2''), (B_1''), (B_2''), (C_1''), (C_2'') erfüllen, wenn man sie in dieses System von Gleichungen einsetzt und beachtet, daß

$$\delta x_1+\delta x_2+\delta x_3=0,\quad \delta y_1+\delta y_2+\delta y_3=0,$$

$$\delta x_1-\delta x_3=-0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos(30+\varphi),$$

$$\delta x_1-\delta x_2=-0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin(60+\varphi),$$

$$\delta x_2-\delta x_3=\;\;0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin\varphi,$$

$$\delta y_1-\delta y_3=-0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\sin(30+\varphi),$$

$$\delta y_1-\delta y_2=\;\;0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos(60+\varphi),$$

$$\delta y_2-\delta y_3=-0{,}0191\,.\,\sqrt{3}\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z\cos\varphi.$$

Da im ungestörten Zustand

$$\begin{aligned}
x_1&=\;\;\varrho\cos\varphi, & y_1&=\;\;\varrho\sin\varphi,\\
x_2&=\;\;\varrho\cos(120+\varphi), & y_2&=\;\;\varrho\sin(120+\varphi), \quad(\varphi=\omega t)\\
x_3&=-\varrho\cos(60+\varphi), & y_3&=-\varrho\sin(60+\varphi)
\end{aligned}$$

ist, so finden wir aus diesen und den Gleichungen (γ), daß sich die Störungen $\delta\varrho_1$, $\delta\varrho_2$, $\delta\varrho_3$, $\delta\varphi_1$, $\delta\varphi_2$, $\delta\varphi_3$ der Polarkoordinaten der Elektronen folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$\left.\begin{aligned} \delta\varrho_1 = \delta\varrho_2 = \delta\varrho_3 &= -0{,}0191\,\frac{d^4\omega}{e\,.\,c}\,H_z, \\ \delta\varphi_1 = \delta\varphi_2 = \delta\varphi_3 &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (\Delta)$$

woraus folgt, daß

$$\delta\omega_1 = \delta\omega_2 = \delta\omega_3 = 0$$

ist. Für das gestörte Moment $M + \delta M$ erhalten wir wegen

$$M + \delta M_1 = \frac{3}{2}\,\frac{e}{c}\,\varrho^2\omega + \frac{1}{2}\,\frac{e}{c}\,\{\varrho^2(\delta\omega_1 + \delta\omega_2 + \delta\omega_3) + 2\,\varrho\,\omega\,(\delta\varrho_1 + \delta\varrho_2 + \delta\varrho_3)\},$$

$$M + \delta M_1 = \frac{3}{2}\,\frac{e}{c}\,\varrho^2\omega - 0{,}0573\,\frac{d^4\omega^2\varrho}{e\,.\,c}\cdot H_z.$$

Da aber

$$\varrho = 0{,}445\,d, \quad m\omega^2 = 11{,}46\,\frac{e^2}{d^3}\,.$$

so folgt, daß

$$M + \delta M_1 = \frac{3}{2}\,\frac{e}{c}\,\varrho^2\omega - 0{,}292\cdot\frac{e^2}{mc^2}\,H_z d^2.$$

Zweite Lösung. Außer der oben besprochenen gibt es noch eine andere Lösung, bei welcher die Bahnebene der Elektronen eine Präzessionsbewegung um die Molekelachse mit der Geschwindigkeit

$$\delta\omega = -\frac{1}{2}\,\frac{e}{mc}\,H_z$$

ausführt, ohne den Radius ϱ der Kreisbahn zu ändern, so daß

$$\delta\varrho_1 = \delta\varrho_2 = \delta\varrho_3 = 0$$

ist. Aus dem Ausdruck für $M + \delta M$ erhalten wir

$$M + \delta M_2 = \frac{3}{2}\,\frac{e}{c}\,\varrho^2\omega - 0{,}148\,\frac{e^2}{mc^2}\,d^2\,.\,H_z.$$

Sei w_1 die Wahrscheinlichkeit des ersten und w_2 die Wahrscheinlichkeit der zweiten Lösung, so gibt es im Einheitsvolumen

Nw_1 Moleküle, welche der ersten Lösung entsprechen

und

Nw_2 Moleküle, welche der zweiten Lösung entsprechen.

Die Projektionen der magnetischen Momente auf die Richtung des Feldes H lauten:

$$(M + \delta M_1)_H = \frac{3}{2}\frac{e}{c}\varrho^2\omega\frac{H_z}{H} - 0{,}292\,\frac{e^2}{mc^2}d^2\frac{H_z^2}{H},$$

$$(M + \delta M_2)_H = \frac{3}{2}\frac{e}{c}\varrho^2\omega\frac{H_z}{H} - 0{,}148\,\frac{e^2}{mc^2}d^2\frac{H_z^2}{H^2}.$$

Wenn wir, ähnlich wie im Falle zwei- und einatomiger Molekeln diamagnetischer Gase annehmen, daß jede Molekel diamagnetischer Gase im Verhältnis zum Felde zweier entgegengesetzter Lagen fähig ist, nämlich in der Richtung des Feldes H ($H_z = +H$), oder in der entgegengesetzten Richtung ($H_z = -H$), so folgt, daß im Mittel für jede Art von Molekeln

$$\overline{(M + \delta M_1)_H} = -0{,}292 \cdot \frac{e^2}{mc^2}d^2 H,$$

$$\overline{(M + \delta M_2)_H} = -0{,}148\,\frac{e^2}{mc^2}d^2 H,$$

weil

$$H_z = \pm H$$

ist. Für die diamagnetische Suszeptibilität χ werden wir dann wegen

$$\chi = Nw_1\frac{\overline{(M + \delta M_1)_H}}{H} + Nw_2\frac{\overline{(M + \delta M_2)_H}}{H}$$

den Ausdruck:

$$\chi = -(0{,}292\,w_1 + 0{,}148\,w_2)\,\frac{e}{mc^2}Nd^2$$

haben. Wenn wir in Analogie mit den ein- und zweiatomigen Gasen

$$w_1 = w_2 = \tfrac{1}{2}$$

setzen, so folgt für die diamagnetische Suszeptibilität χ_{III} dreiatomiger Gase:

$$\chi_{III} = -0{,}220\,\frac{e^2}{mc^2}Nd^2,$$

woraus wegen

$$\frac{e^2}{mc^2} = 2{,}88 \cdot 10^{-13}; \quad N = 2{,}7 \cdot 10^{19}$$

folgt:

$$\chi_{III} = -1{,}70\,10^6 \cdot d^2. \qquad (z')$$

Das ist die auf die Volumeneinheit bezogene diamagnetische Suszeptibilität. Für die auf die Einheitsmasse bezogene diamagnetische Suszeptibilität haben wir

$$\chi''_{III} = -\frac{1{,}70 \cdot 10^{+6}\,d^2}{\varrho}, \qquad (z'')$$

wo ϱ die Dichte bezeichnet.

Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten.

Von **W. Kondoguri** in Odessa.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1928.)

Es ist festgestellt, daß sich die Zahl der Kristallisationszentren des unterkühlten Piperins und Salols unter der Einwirkung des elektrischen und magnetischen Feldes bedeutend vermehrt. Das wurde eingehend bei der Einwirkung des elektrischen Feldes beobachtet und ergab folgende Resultate: für beliebig gewählte, untereinander aber gleich große Zeiträume stand die Zahl der Kristallisationszentren im geraden (ungefähr) Verhältnis zur Spannung des elektrischen Feldes, bei konstanter Spannung vermehrte sich die Zahl der Kristallisationszentren mit der Zeit bis zu einem dieser Spannung entsprechenden Grenzwerte (Sättigungszustand). Bei Erhöhung der Spannung wuchs auch die Zahl der Kristallisationszentren und strebte einem neuen bestimmten Grenzwerte zu. Gleiches erzielte man bei der Einwirkung des magnetischen Feldes.

L. Frischauer entdeckte 1909 die beschleunigende Einwirkung der Radiumstrahlen auf den Prozeß der Kristallisation der Schwefeltropfen*. Dasselbe beobachteten W. D. Kusnezow und M. A. Bolschanina mit unterkühltem Piperin**.

Wenn man die natürliche Voraussetzung zuläßt, daß bei diesen Experimenten die sich bildenden Ionen die Rolle der Kristallisationszentren spielten, so wäre es erwünscht, die Vorzeichen der wirkenden Ionen festzustellen, zu welchem Zwecke man die Präparate gleichzeitig der Einwirkung des Radiums und des elektrischen Feldes aussetzen sollte. Doch die zur Kontrolle durchgeführten Experimente haben nur bei Einwirkung eines elektrischen Feldes gezeigt, daß dies auch von sich aus schon einen Effekt hervorruft, und zwar, unter unseren Bedingungen, einen noch größeren, als bei der Einwirkung des Radiums***.

Nachdem diese Tatsache festgestellt worden war, mußte man fragen: Erklärt sich der Effekt nur durch die Ausbildung der Ionen in der Flüssigkeit unter Einwirkung des elektrischen Feldes oder muß man diesen Effekt, wenigstens teilweise, der Orientierungswirkung des elektri-

---

* L. Frischauer, C. R. **148**, 1251, 1909.

** W. D. Kusnezow und M. A. Bolschanina, ZS. d. russ. Phys.-chem. Ges. (B) **57**, 1925, Heft 1—2.

*** W. Kondoguri, ZS. d. russ. Phys.-chem. Ges. (B) **58**, 279, 1926, Heft 2.

schen Feldes zuschreiben? Um dies zu entscheiden, wurde eine Reihe von Experimenten mit dem Magnetfeld ausgeführt, die zeigten, daß es in gleicher Weise eine Wirkung hervorruft, wie das elektrische Feld.

Die Versuche wurden mit Piperin und Salol vorgenommen. Die Schmelztemperatur des Piperins ist 128°, die des Salols 42,5°. Beide erhalten sich gut in unterkühltem Zustande. Die willkürliche, ohne äußeren Einfluß hervorgerufene Bildung der Kristallisationszentren erreicht im Piperin ein Maximum bei 40°* und im Salol bei 24°. Beide Flüssigkeiten wurden in dünnen Schichten (0,05 bis 0,06 mm) untersucht, wobei das elektrische Feld parallel und das magnetische Feld in senkrechter Richtung wirkte.

Die Tabellen 1, 2 und 3 geben die Resultate der einleitenden Versuche wieder**.

Tabelle 1.

Einwirkung des Radiums und des elektrischen Feldes auf Salol.

Zeit in Stunden vom Anfang der Beobachtung an gerechnet . .	22	70	92
Zuwachs d. Kristallisationszentren unter Einwirkung d. Radiums	10	20	28
„ „ „ „ „ „ d. elektr. Feldes	85	206	254
„ „ „ „ ohne äußere Einwirkung . .	0	1	2
Das Verhältnis bei Einwirkung des Radiums		20	14
„ „ „ „ „ elektrischen Feldes		206	127

Radiumpräparat 5 mg $RaBr_2$, Temperatur 18°, Spannung an den Elektroden 450 Volt, Entfernung zwischen den Elektroden 0,4 mm.

Tabelle 2.

Einwirkung des elektrischen Feldes auf Piperin und Salol.

	Piperin —Salol	Piperin—Salol	Piperin—Salol
Zeit in Stunden vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	22	45	70
Zuwachs d. Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektr. Feldes . . .	60 — 144	123 — 292	157 — 387
Zuwachs d. Kristallisationszentren ohne äußere Einwirkung	15 — 2	33 — 5	55 — 7
Verhältnis	4 — 72	3,7 — 58,4	2,8 — 55,3

Temperatur 21°, Spannung an den Elektroden 360 Volt, Entfernung zwischen den Elektroden 0,5 mm.

* G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903, S. 131.

** W. Kondoguri, l. c. S. 281—282.

Tabelle 3. Einwirkung des Magnetfeldes.

	Salol (17—37,5°)	Salol (14—22,7°)	Piperin (17—29,2°)
Zeit in Stunden und Minuten vom Anfang der Beobachtung an gerechnet .	3 Std. 20 Min.	3 Std.	2 Std. 55 Min.
Zuwachs d. Kristallisationszentren unter Einwirkung des Magnetfeldes . . .	127	15	27
Zuwachs d. Kristallisationszentren ohne äußere Einwirkung	3	1	7
Verhältnis	42,3	15	3,9

Spannung des magnetischen Feldes zwischen den Grenzwerten 9000 bis 10000 Gauß.

Tabelle 1 zeigt die Einwirkung des elektrischen Feldes im Vergleich zur Einwirkung von 5 mg Radium ($RaBr_2$). In Tabelle 2 kann man die stärkere Empfindlichkeit des Salols im Vergleich zu Piperin verfolgen. Die Zahlenreihen der Tabelle 3 zeigen eine bedeutende Einwirkung des Magnetfeldes, wobei auch hier Salol empfindlicher als Piperin ist.

Bei weiterer systematischer Beobachtung, die vor allen Dingen die Abhängigkeit des Effekts von der Dauer und Spannung des elektrischen Feldes feststellen sollte, wurde hauptsächlich Salol verwendet, da es empfindlicher und zu gleicher Zeit auch im unterkühlten Zustand stabiler ist. In erster Linie ist der Einfluß des elektrischen Feldes untersucht worden.

Das elektrische Feld.

Präparate. Für jede unterkühlte Flüssigkeit sind zwei oder mehrere Präparate hergestellt worden. Eines von ihnen wurde als Kontrollpräparat benutzt, d. h. es wurde nicht der Einwirkung des elektrischen Feldes ausgesetzt. Vor der Zubereitung der Präparate wurden die Kristalle in einem kleinen Probierglas geschmolzen. Die unterkühlte Flüssigkeit wurde im Laufe eines Tages in einem geschlossenen Raume zum Abstehen gebracht, damit sie vollkommen frei von mikroskopischen Stäubchen werde. Nachdem wurde ein Tropfen der Flüssigkeit aus dem Probiergläschen auf ein vorher sorgfältig gereinigtes Deckglas gebracht (Fig. 1, *a*). In einer Entfernung von 3 bis 4 mm von dem Tropfen sind auf beiden Seiten schmale lange 0,03 bis 0,06 mm starke Stanniolstreifen (*f* — *f*) gelegt und alles zusammen, der Tropfen mit beiden Stanniolstreifen, mit einem anderen Deckglas bedeckt (*b* — *b*). Der eingepreßte Tropfen erreichte im Durchmesser 2 bis 3 mm. Damit das Mikroskop nicht zufällig auf eine der Außenflächen des Glases eingestellt werde, sind auf

den Gläsern mit Karborund dünne Linien gezogen. Zur Bildung eines elektrischen Feldes sind die beiden Gläser mit dem Tröpfen zwischen ihnen von zwei Seiten mit Metallklammern fest zusammengedrückt, so daß ihre Enden sich auf 0,2 bis 1,0 mm näherten. Zur Erzeugung eines homogenen Feldes blieben die Enden der Klammern parallel, zur Erzeugung eines heterogenen Feldes sind die Klammern spitz geschnitten, so daß ihre spitzen Enden einander gegenüberstanden. Die auf diese Weise hergestellten Präparate wurden parallel zueinander auf ein Glas (*d*) gebracht und mit dem Glas zusammen auf einer Unterlage in einem Glasgefäß befestigt. Unter die Unterlage wurde $CaCl_2$ gebracht. An die Metallklammern wurden von den Polen einer elektrischen Batterie federnde Drahtenden (*e* — *e*) geführt. Einer der Pole oder die Mitte der Batterie wurde zur Erde abgeleitet. Das Glasgefäß mit den Präparaten und

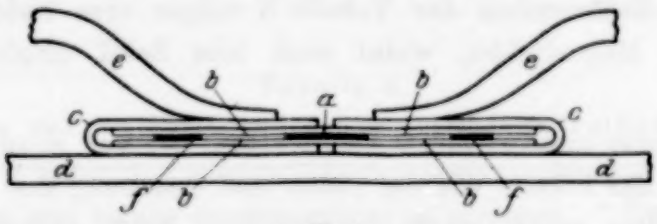


Fig. 1.

$CaCl_2$ blieb während der Einwirkung des elektrischen Feldes hermetisch verschlossen. Im Gefäß befand sich auch das Kontrollpräparat, doch ohne Einwirkung des elektrischen Feldes.

Beobachtungsmethode. Vor der Beobachtung wurden die Präparate mittels eines Thermostaten bis zu einer Temperatur erwärmt, bei der die sich ausbildenden Kristallisationszentren durch das Mikroskop bei einer Vergrößerung von 340 am deutlichsten zu sehen waren, d. h. Piperin wurde bis auf 35° und Salol bis auf 22 bis 23° erwärmt. Alsdann wurden die Präparate auf dem Tischchen des Mikroskops mit Hilfe eines Okularnetzes untersucht und die im Tropfen sich bildenden Kristallisationszentren gezählt. Wenn der ganze Tropfen vom Gesichtskreis des Mikroskops nicht erfaßt werden konnte, so wurden im Präparat bestimmte Teile des Tropfens fixiert, und die Zählung wurde dann in jedem fixierten Teile besonders vorgenommen und hieraus die Gesamtzahl abgeleitet.

Resultate. A. Abhängigkeit des Effekts von der Zeit für das elektrische Feld und für Radium. Am Anfang ist für die Erscheinung ein starker Zuwachs der Kristallisationszentren charakteristisch. Dieser Zuwachs vermindert sich im weiteren Verlauf des

Versuchs, um zum Schluß fast oder ganz aufzuhören. Zu der Zeit solcher Abschwächung des Effekts, nämlich vom Moment einer vollkommenen Sättigung des Präparats mit Kristallisationszentren, unterscheiden sich die Prozesse der Kristallisation unter der Einwirkung des elektrischen Feldes und des Radiums gar nicht von der Kristallisation des Kontrollpräparats. Die Resultate der Beobachtung zweier charakteristischen Reihen von Experimenten sind in den Tabellen 4 und 5 und graphisch in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 4. Einwirkung des elektrischen Feldes auf Salol.

Zeit in Tagen vom Anfang d. Beobachtung an gerechnet	1	2	3	4	5
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes	3	12	16	18	18
Zuwachs der Kristallisationszentren ohne äußere Einwirkung	1	1	3	4	4

Spitze Elektroden, Spannung 320 Volt, Entfernung zwischen den Elektroden 0,4 mm, Durchmesser der Saloltropfen 0,5 mm, Dicke der Tropfen 0,03 mm, Temperatur 18,5 bis 20°.

Tabelle 5.
Einwirkung des elektrischen Feldes und des Radiums auf Salol.

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	2	3	4	5	6	7
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes	23	41	67	97	118	136
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des Radiums	3	8	17	30	51	64
Zuwachs der Kristallisationszentren ohne äußere Einwirkung	1	2	2	4	6	7

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	9	10	11	13	14	16
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes	160	168	176	190	195	200
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des Radiums	76	76	79	79	80	80
Zuwachs der Kristallisationszentren ohne äußere Einwirkung	10	12	14	15	16	19

Spannung 450 Volt, Entfernung zwischen den Elektroden 0,6 mm, Radiumpräparat 5 mg $RaBr_2$, Temperatur 16 bis 18°.

Das allgemeine Bild der Kristallisation der Präparate wird besonders klar durch eine Aufstellung entsprechender Kurven, die in Fig. 2 und in der Tabelle 5 gegeben sind.

B. Abhängigkeit des Effekts von der Spannung des elektrischen Feldes. Zur genäherten Feststellung dieser Abhängigkeit ist folgende Methode angewandt worden. Nach augenscheinlicher Sättigung der Präparate mit Kristallisationszentren wurden diese mit Hilfe des Okularnetzes eines Mikroskops nach Zonen, die parallel mit der Richtung zwischen den spitzen Enden der Elektroden verliefen, ausgezählt (vgl. Fig. 3). Diese Zählung nach Zonen zeigte, daß die größte Anhäufung der Kristallisationszentren vorwiegend in einer der mittleren Zonen stattfindet. Wenn man, dies Resultat benutzend, die Zahl der

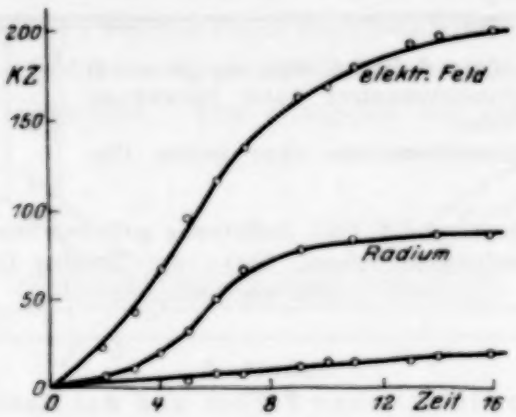


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. Der Gesichtskreis des Mikroskops mit neun Zonen. An den Seiten die Enden der Elektroden. Die Zahlen geben die Zahl der Kristallisationszentren nach Zonen an.

Kristallisationszentren auf ein Quadrat des Okularnetzes in jeder Zone umrechnet, so kann man ein regelmäßiges Steigen dieser Zahl von den Enden zur Mitte des Feldes, mit einem Maximum in einer der mittleren Zonen, beobachten. In Fig. 4 werden auf der Ordinatenachse die Zahlen der Kristallisationszentren, die auf ein Quadrat des Okularnetzes entfallen, angegeben; auf der Abszissenachse sind die Nummern der Zonen bezeichnet, angefangen von der oberen zur unteren. Die Kurve gibt die Veränderung der Spannung des elektrischen Feldes an, wobei als Einheit der Spannung die der mittleren Zone angenommen ist.

Im weiteren ist zur Feststellung des Charakters der Abhängigkeit des Effekts von der Zeit folgende Methode angewandt worden: es wurden drei Präparate mit parallelen Elektroden hergestellt, deren Entfernung 0,25 mm, 0,5 mm und 1,0 mm war. Die Präparate wurden parallel in eine Akkumulatorenbatterie eingeschaltet, die eine maximale Spannung von 500 Volt hatte. Bei Erreichung der Sättigung der Präparate mit Kristallisationszentren wurde die Spannung fast verdoppelt, und wieder wurden die Präparate im Laufe einer bestimmten Zeit beobachtet.

In den Tabellen 6 und 7 und graphisch in Fig. 5 sind die Resultate der charakteristischen Reihen dieser Experimente dargestellt.

In der Reihe der Tabelle 6 weicht der Zuwachs der Kristallisationszentren in den ersten Tagen von dem gewöhnlichen Verhalten ab. Der kleinste Zuwachs wird nämlich im mittleren Präparat mit 0,5 mm von

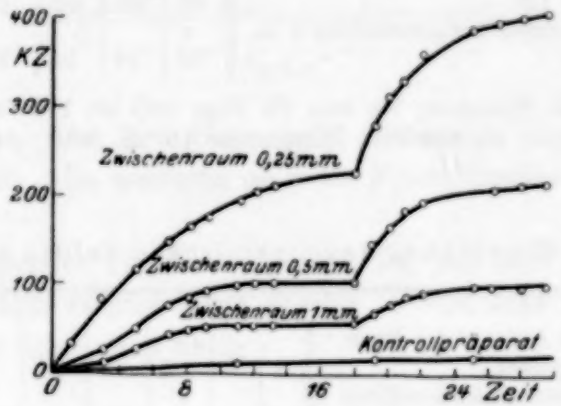


Fig. 5.

einander entfernten Elektroden beobachtet. In den nächsten Tagen gleicht sich diese Abweichung allmählich aus, und der kleinste Zuwachs der Kristallisationszentren tritt nun in dem Präparat mit der Entfernung von 1 mm zwischen den Elektroden vor. Die Kurven zu Tabelle 7 sind charakteristisch für alle Reihen der Experimente dieser Art (vgl. Fig. 5). Die drei Kurven des elektrischen Feldes nähern sich nämlich allmählich einer der Linie des Kontrollpräparats parallelen Richtung, und nach Verstärkung der Spannung des elektrischen Feldes wenden sie sich zum zweiten Male nach oben, wobei sowohl die anfängliche Geschwindigkeit des Anwachsens (die anfängliche Neigung der Kurven) als auch die Zahl der Kristallisationszentren im Zustand der Sättigung (die Ordinaten der horizontalen Teile der Kurven) ungefähr der Spannung des elektrischen Feldes proportional ist.

Tabelle 6. Einwirkung des elektrischen Feldes auf Salol.

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	2	3	5	7	10	11	13	16
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes								
Zwischenraum 0,25 mm	24	39	69	103	142	154	175	198
„ „ 0,5 „	5	12	36	60	95	104	110	116
„ „ 1,0 „	15	22	43	63	77	81	85	86
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	2	5	6	7	7	9	10	11

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	18	19	23	24	26	28	30
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes							
Zwischenraum 0,25 mm	205	207	206	224	246	249	250
„ „ 0,5 „	117	116	117	132	144	146	146
„ „ 1,0 „	86	85	86	94	100	101	102
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	13	14	14	15	17	18	20

Am Anfang war die Spannung bis zum 23. Tage 160 bis 170 Volt, vom 23. Tage an 420 Volt, Temperatur 15 bis 18°.

Tabelle 7. Einwirkung des elektrischen Feldes auf Piperin.

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	1	3	5	7	8	9	11	12	13
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung d. elektr. Feldes									
Zwischenraum 0,25 mm	32	84	116	152	164	176	196	204	208
„ „ 0,5 „	12	26	50	74	84	88	96	100	102
„ „ 1,0 „	4	14	28	40	43	45	49	50	50
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	0	4	7	9	11	12	14	16	18

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	18	19	20	21	22	25	26	28	29
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung d. elektr. Feldes									
Zwischenraum 0,25 mm	224	284	320	344	360	392	400	408	412
„ „ 0,5 „	106	140	160	176	188	200	204	208	207
„ „ 1,0 „	54	68	77	83	85	90	90	91	91
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	24	24	26	25	26	31	31	33	35

Am Anfang war die Spannung bis zum 18. Tage 210 bis 220 Volt, vom 18. Tage an 415 Volt, Durchmesser der Piperintropfen 1 bis 2 mm, Dicke 0,03 mm, Temperatur 12 bis 17°. Vgl. auch die Kurven in Fig. 5.

C. Einige Besonderheiten und Abweichungen. Die oben angeführten Gesetzmäßigkeiten werden manchmal gestört, besonders in Fällen der Einwirkung des Radiums auf Salol. Nach einigen Tagen vollkommen normalen Verlaufs wurde nämlich eine bedeutende Verminderung der Zahl oder sogar das vollkommene Verschwinden der Kristallisationszentren beobachtet. Im Laufe der nächsten Tage wuchsen mit fortdauernder Einwirkung des Radiums die Kristallisationszentren

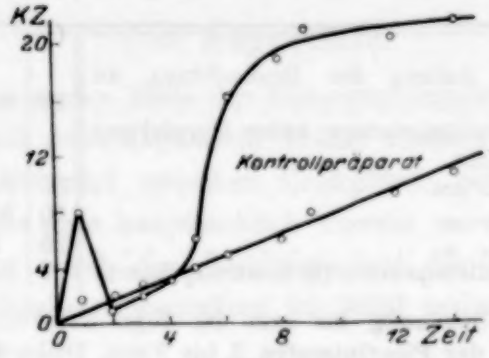


Fig. 6.

schnell wieder an, und ihre Gesamtzahl übersteigt sogar das vorhergehende Maximum. Im weiteren ging die Kristallisation wieder normal vor sich.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, hat sich diese Besonderheit schon nach dem zweiten Tage gezeigt — von acht Kristallisationszentren blieb nur noch eines übrig.

Tabelle 8. Einwirkung des Radiums auf Salol.

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	1	2	3	4	5	6	8	9	12	14
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des Radiums	8	1	2	3	6	16	19	21	20	21
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	2	2	3	3	4	5	6	8	9	10

Radiumpräparat 5 mg $RaBr_2$, Temperatur 16,5 bis 18°. Vgl. auch die Kurven in Fig. 6.

Obwohl diese Besonderheit nicht immer auftritt, unterliegt sie doch keinem Zweifel, da sie an einer ganzen Reihe von Präparaten festgestellt werden konnte, und ihr allgemeiner Charakter immer ein und derselbe blieb.

Noch eine Abweichung konnte beim Piperin unter Einwirkung des elektrischen Feldes, ähnlich wie bei der Einwirkung des Radiums auf

Tabelle 9. Einwirkung des elektrischen Feldes auf Piperin.

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	2	3	4	5	9	10	14
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes							
Zwischenraum 0,25 mm	28	48	64	76	84	88	89
„ „ 0,5 „	8	22	30	38	44	48	48
„ „ 1,0 „	1	5	9	16	18	20	25
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	0	2	4	5	5	5	6

Zeit in Tagen vom Anfang der Beobachtung an gerechnet	16	17	20	21	25	28
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des elektrischen Feldes						
Zwischenraum 0,25 mm	89	89	20	96	122	126
„ „ 0,5 „	50	50	50	92	106	110
„ „ 1,0 „	26	2	2	4	15	20
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	7	8	8	10	11	11

Am Anfang war die Spannung bis zum 20. Tage 215 Volt, vom 20. Tage an 415 Volt, Durchmesser der Piperintropfen 2 bis 3 mm, Dicke der Tropfen 0,04 mm, Temperatur 18 bis 26°. Vgl. auch die Kurven in Fig. 7.

Salol, festgestellt werden. Aus der unten angeführten Reihe von Versuchen (Tabelle 9) ist zu ersehen, daß nach 16 Tagen ununterbrochener Einwirkung des elektrischen Feldes auf Piperin und nach augenscheinlicher Sättigung der Präparate mit Kristallisationszentren zwei Präparate

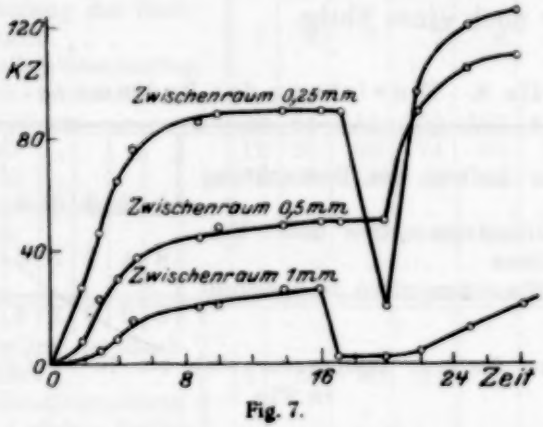


Fig. 7.

(und zwar diejenigen mit der Entfernung 0,25 mm und 1,0 mm zwischen den Elektroden) eine starke Abnahme der Zahl der Kristallisationszentren gezeigt haben. Aber nach Verstärkung der Spannung des elektrischen Feldes an allen drei Präparaten war wieder zuerst ein starker Zuwachs der Kristallisationszentren, dann ein Überschreiten des früher erreichten Maximums und zuletzt eine neue Sättigung zu beobachten. Das Präparat

mit der Entfernung 0,5 mm zwischen den Elektroden zeigte dagegen unter denselben Verhältnissen absolut keine Verkleinerung der Zahl der Kristallisationszentren.

Die Ursache dieser Abweichung konnte leider nicht festgestellt werden. Doch ist zu bemerken, daß die Besonderheit beim Radium in einer ganzen Reihe von Präparaten auftrat, die Abweichung beim elektrischen Felde dagegen konnte nur einmal festgestellt werden.

Das Magnetfeld.

Ebenso wie im ersten Teile der Untersuchungen* wurden auch für die Experimente mit dem Magnetfeld kleine Tropfen einer unterkühlten Flüssigkeit zubereitet und zwischen Deckgläser gebracht. Bei diesen Experimenten wurde aber hauptsächlich Piperin verwendet, weil infolge starker Erwärmung durch den Elektromagnet die Temperatur so hoch stieg, daß die Kristallisationszentren im Salol teilweise schmolzen, besonders im Sommer.

Für jeden Versuch wurden zwei gleiche Präparate hergestellt. Das erste Präparat wurde zusammen mit einem flachen Thermoelement zwischen die Pole mit konischen Ansätzen eines Duboisschen Elektromagnets (Entfernung der Polschuhe 2 mm) gebracht. Das zweite Präparat blieb die ganze Zeit im Thermostaten bei gleicher Temperatur wie das erste Präparat. Die Spannung des Magnetfeldes lag zwischen den Grenzwerten 9000 bis 10000 Gauß.

Resultate. Zurzeit sind mit dem Magnetfeld nur wenige vorbereitende Versuche ausgeführt worden. Doch kann jetzt schon festgestellt werden, daß der Effekt eines Magnetfeldes ebenso von der Dauer der Einwirkung abhängig ist wie bei der Einwirkung des elektrischen

Tabelle 10. Einwirkung des Magnetfeldes auf Piperin.

Zeit in Stunden und Minuten vom Anfang der Beobachtung an gerechnet . . .	2h 35′	5h 35′	10h 5′	11h 5′	14h 15′
Zuwachs der Kristallisationszentren unter Einwirkung des Magnetfeldes					
I. Teil des Tropfens	10	18	23	25	26
II. „ „ „	35 Gr.	40 Gr.	Gruppen vereinigt	4 neue Gruppen	Allgem. Masse
Zuwachs der Kristallisationszentren im Kontrollpräparat	0	2	3	5	4

Stromstärke $6\frac{1}{2}$ bis 7 Amp.; Temperatur am Anfang 21°, zum Schluß 38,8°. Vgl. auch die Kurven in Fig. 8.

* W. Kondoguri, l. c. S. 182.

Feldes. Die Resultate dieser Erscheinung sind in Tabelle 10 und graphisch in Fig. 8 wiedergegeben.

Hier mußte ein Teil des Tropfens ausgesondert werden, da in ihm die Einwirkung des Magnetfeldes ganz besonders stark hervortrat. Anstatt einzelner Zentren bildeten sich nämlich kompakte Gruppen von Kristallisationszentren, die im weiteren der Zahl und Größe nach immer zunahmen und sich zuletzt zu einer einzigen Masse vereinigten.

Die Beobachtungen bei der Einwirkung des Magnetfeldes dauern zusammen mit den Unterbrechungen zur Zählung der Kristallisationszentren und zur Abkühlung des Elektromagnets gegen 15 bis 20 Stunden

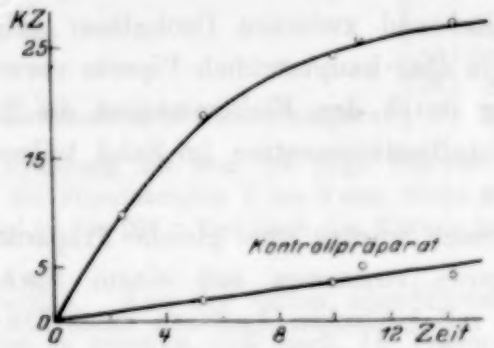


Fig. 8.

und sind deshalb recht ermüdend. Darum ist auch die Feststellung der Abhängigkeit des Effekts von der Spannung des Magnetfeldes für eine besondere Untersuchung aufgespart worden.

Schlußfolgerungen.

1. Die Geschwindigkeit des Zuwachses der Zahl der Kristallisationszentren nimmt bei der Einwirkung des Radiums sowie auch des elektrischen und magnetischen Feldes mit der Zeit allmählich ab, wobei höchstwahrscheinlich ein Sättigungsgrad der unterkühlten Flüssigkeit mit Kristallisationszentren erreicht wird. Bei der Einwirkung des elektrischen Feldes wurde festgestellt, daß mit der Verstärkung der Spannung der Sättigungszustand gestört wird und die Zahl der Kristallisationszentren von neuem ansteigt, um sich einer höheren Grenze zu nähern. Die Wirkung des Radiums und des Magnetfeldes ist in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden.

2. Die anfängliche Geschwindigkeit des Zuwachses der Zahl der Kristallisationszentren und ihr maximaler Zuwachs bei der Sättigung ist

bei der Einwirkung des elektrischen Feldes ungefähr der Spannung desselben proportional.

3. Bei der Einwirkung des Radiums auf Salol wird eine Besonderheit der Erscheinung beobachtet, die von der normalen Entwicklung des Effekts stark abweicht und deren Erklärung noch nicht gelungen ist.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. E. A. Kirillow meinen tiefempfundenen Dank aus; die Untersuchung wurde auf seinen Vorschlag und unter seiner Leitung durchgeführt.

Odessa, Physikalisches Institut, Dezember 1927

Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts.

Von V. Ambarzumian und N. Kosirev.

(Eingegangen am 12. Januar 1928.)

Es wird die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, B(t)\, dt$$

diskutiert und werden die Gültigkeitsgrenzen für einen Satz der Verfasser scharf definiert.

U. Wegner* hat einige Bemerkungen über unsere Arbeit**, in welcher die homogene Integralgleichung

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, B(t)\, dt \tag{1}$$

diskutiert ist, veröffentlicht; diese zeigen, daß er unsere Überlegungen zum Teil mißverstanden hat. Die Ursache dieses Mißverständnisses liegt in der Kürze unserer Arbeit. Es ist daher vielleicht wichtig, an dieser Stelle einige Erklärungen zu geben***.

§ 1. Von wesentlichster Bedeutung ist die Frage nach der Richtigkeit der Relation:

$$\int_0^\infty B(\tau)\, d\tau \int_0^\infty Ei|\tau - t|\, \Psi(t)\, dt = \int_0^\infty \Psi(t)\, dt \int_0^\infty Ei|\tau - t|\, B(\tau)\, d\tau, \tag{2}$$

wo

$$\Psi(\tau) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(\tau) \tag{3}$$

und

$$\psi_1(\tau) = \tfrac{1}{2}(e^{-\tau} - \tau\, Ei\,\tau), \quad \psi_{\nu+1}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, \psi_\nu(t)\, dt \;(\nu = 1, 2\ldots). \tag{4}$$

Wir wollen nun zeigen, daß die Formel (2) für alle stetigen und folglich in jedem endlichen Intervall beschränkte Funktionen $B(\tau)$, für welche

$$\int_0^\infty |B(\tau)|\, d\tau$$

---

* Udo Wegner, Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerungen, ZS. f. Phys. **45**, 808 ff. 1927.

** V. A. Ambarzumian und N. A. Kosirev, Some remarks on the theory of radiative Equilibrium in the outers layers of the Stars, Monthl. Not. **87**, 209 ff., 1927, Nr. 3.

*** Anmerkung bei der Korrektur. Diese Erklärungen sind auch auf die kritischen Bemerkungen in der neuen Arbeit von Freundlich, Hopf, Wegner (Monthl. Not. 88, 139, 1927) anwendbar.

existiert, richtig ist. Wir definieren zwei Funktionen $A_1(\tau)$ und $A_2(\tau)$ durch folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} A_1(\tau) &= B(\tau) && (\text{wo } B(\tau) \geqq 0)\\ A_1(\tau) &= 0 && (\text{„ } B(\tau) < 0)\\ A_2(\tau) &= 0 && (\text{wo } B(\tau) \geqq 0)\\ A_2(\tau) &= -B(\tau) && (\text{„ } B(\tau) < 0) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Aus (5) schließen wir, daß

$$B(\tau) = A_1(\tau) - A_2(\tau). \tag{6}$$

Es ist leicht einzusehen, daß $A_1(\tau)$ und $A_2(\tau)$ positive, stetige, in jedem endlichen Intervall $(0 \leqq \tau \leqq \tau_0 < \infty)$ beschränkte Funktionen sind und die Integrale

$$\int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \quad \text{und} \quad \int_0^\infty A_2(\tau)\,d\tau$$

einen Sinn haben.

Zeigen wir zuerst, daß

$$\int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\Psi(t)\,dt = \int_0^\infty \Psi(t)\,dt \int_0^\infty Ei|\tau - t|\,A_1(\tau)\,d\tau. \tag{7}$$

Die Existenz des Integrals auf der linken Seite dieser Gleichung folgt aus

$$\tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\Psi(t)\,dt = \sum_{\nu=2}^{\infty} \psi_\nu(t) < \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(t) \leqq 1\ ^*.$$

Andererseits ist

$$K(t) = \int_0^\infty Ei|\tau - t|\,A_1(\tau)\,d\tau$$

eine stetige Funktion von t.

In der Tat gilt

$$K(t+\eta) - K(t) = \int_0^\infty [Ei|\tau - t - \eta| - Ei|\tau - t|]\,A_1(\tau)\,d\tau = \int_0^b + \int_b^\infty.$$

---

* Die Formel

$$\tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\Psi(t)\,dt = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\psi_1(t)\,dt$$

$$+ \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\psi_2(t)\,dt + \cdots = \sum_{\nu=2}^{\infty} \psi_\nu(t),$$

d. h. die Möglichkeit der gliedweisen Integration kann man ohne Schwierigkeit beweisen. Die Beziehung $\sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(t) \leqq 1$ folgt unmittelbar aus der Formel (13) unserer Arbeit.

Wählen wir nun $b > t + \frac{1}{2}$ so groß, daß für gegebene $\delta > 0$

$$\int_b^\infty A_1(\tau)\,d\tau < \frac{\delta}{2} \quad \text{und} \quad Ei\,(b-t-\tfrac{1}{2}) < \tfrac{1}{2}$$

ist und setzen

$$\eta < \tfrac{1}{2},$$

so erhalten wir

$$\left|\int_b^\infty [Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|]\,A_1(\tau)\,d\tau\right| \leqq \int_b^\infty Ei\,|\tau-t-\eta|\,A_1(\tau)\,d\tau$$

$$+\int_b^\infty Ei\,|\tau-t|\,A_1(\tau)\,d\tau \leqq Ei(b-t-\eta)\int_b^\infty A_1(\tau)\,d\tau + Ei(b-t)\int_b^\infty A_1(\tau)\,d\tau;$$

denn für alle $\tau > b$ ist

$$Ei\,|\tau-t-\eta| < Ei\,(b-t-\eta) \quad \text{und} \quad Ei\,|\tau-t| < Ei\,(b-t).$$

Also wird

$$\left|\int_b^\infty [Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|]\;A_1(\tau)\,d\tau\right| < \frac{\delta}{2}, \tag{A}$$

denn es ist

$$Ei\,(b-t) < Ei\,(b-t-\eta) < Ei\,(b-t-\tfrac{1}{2}) < \tfrac{1}{2}.$$

Bezeichnen wir Max. $A_1(\tau)$ im Intervall $(0, b)$ mit M, so bekommen wir

$$\left|\int_0^b [Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|]\;A_1(\tau)\,d\tau\right|$$

$$\leqq M\int_0^b \left|Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|\right| < M\int_0^\infty \left|Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|\right| d\tau.$$

Wir können nun η so klein wählen, daß

$$\int_0^\infty \left|Ei\,|\tau-t-\eta| - Ei\,|\tau-t|\right| d\tau < \frac{\delta}{2M} \tag{B}$$

wird. Aus (A) und (B) schließen wir dann, daß man für jedes $\delta > 0$ solche η finden kann, daß

$$|K(\tau+\eta) - K(\tau)| < \delta$$

wird, woraus die Stetigkeit der $K(t)$ folgt.

Weiter wollen wir zeigen, daß das Integral

$$\int_0^\infty Ei\,|\tau-t|\,A_1(\tau)\,d\tau = K(t)$$

gleichmäßig in jedem Intervall $0 \leqq t \leqq t_0 < \infty$ konvergiert.

In der Tat soll $N > t_0$ sein. Dann ist das Integral

$$\int_N^\infty Ei\,|\tau-t|\,A_1(\tau)\,d\tau \leqq Ei\,(N-t_0)\int_N^\infty A_1(\tau)\,d\tau$$

für genügend große N kleiner als jedes gegebene $\varepsilon > 0$, unabhängig von t. Damit ist unsere Behauptung von der Gleichmäßigkeit der Konvergenz bewiesen. Folglich ist für jedes endliche A

$$\int_0^A \Psi(t)\,dt \int_0^\infty Ei|\tau-t|\,A_1(\tau)\,d\tau = \int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \int_0^A Ei|\tau-t|\,\Psi(t)\,dt. \quad (8)^*$$

Jetzt ist leicht zu sehen, daß das Integral auf der rechten Seite von (7) existiert. In der Tat: existierte es nicht, so könnten wir, wenn wir uns daran erinnern, daß $K(t)$ und $\Psi(t)$ positiv sind,

$$\lim_{A\to\infty} \int_0^A \Psi(t)\,K(t)\,dt = \infty$$

setzen Folglich können wir solche A_0 wählen, daß

$$\int_0^{A_0} \Psi(t)\,K(t)\,dt > \int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \int_0^\infty Ei|\tau-t|\,\Psi(t)\,dt \quad (9)$$

ist, weil das rechte Integral eine bestimmte endliche Zahl ist. (8) und (9) geben uns:

$$\int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \int_0^{A_0} Ei|\tau-t|\,\Psi(t)\,dt > \int_0^\infty A_1(\tau)\,d\tau \int_0^\infty Ei|\tau-t|\,\Psi(t)\,dt,$$

was unmöglich ist, da alle betrachteten Funktionen positiv sind.

Also existiert das Integral auf der rechten Seite von (7). In derselben Weise ist es möglich zu zeigen, daß dies Integral nicht größer ist als das Integral auf der linken Seite von (7). Ebenso ist auch das linke Integral nicht größer als das rechte.

Die Formel (7) ist bewiesen. Eine ähnliche Formel ist richtig, wenn wir statt $A_1(\tau)$ $A_2(\tau)$ setzen. Aus (6) schließen wir, daß (2) richtig ist.

Die Gleichung (2) haben wir zuerst nur für die Funktionen der betrachtenden Funktionenklasse bewiesen, welche im ganzen unendlichen Intervall beschränkt bleiben. Die angeführte Verallgemeinerung auf die ganze Mannigfaltigkeit der Funktionen, für welche die oben formulierten Bedingungen erfüllt sind, hat uns Herr Prof. W. Smirnow gezeigt.

Unseren Beweis kann man noch mehr verallgemeinern auf die meßbaren Funktionen $B(\tau)$, die in jedem endlichen Intervall bis zur Nullmenge beschränkt sind, und für welche

$$\int_0^\infty |B(\tau)|\,d\tau$$

---

* Die Singularität des Kernes $Ei|\tau-t|$ für $\tau = t$ kann in diesem Fall die Integrationsvertauschung nicht erschweren.

im Lebesgueschen Sinn existiert. Dabei muß man auch alle in Betracht kommenden Integrale im Lebesgueschen Sinne verstehen.

§ 2. Aus der Gleichung (2) haben wir in der oben zitierten Arbeit

$$\int_0^\infty \psi_1(\tau)\, B(\tau)\, d\tau = 0$$

abgeleitet. Daraus folgt, daß $B(\tau)$ nicht nur positive, sondern auch negative Werte annehmen muß.

Weiter definieren wir die Funktion $\chi_1(\tau)$ durch folgende Relationen:

$$\chi_1(\tau) = \psi_1(\tau) \qquad (\text{wo } B(\tau) \geqq 0)$$
$$\chi_1(\tau) = 0 \qquad (\text{, } B(\tau) < 0)$$

Wir haben

$$0 \leqq \chi_1(\tau) = \psi_1(\tau);$$

wenn wir

$$\chi_{n+1}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, \chi_n(t)\, dt \qquad (n = 1, 2 \ldots)$$

setzen, so kommen wir zur Ungleichung

$$\chi_n(\tau) \leqq \psi_n(\tau).$$

Daraus folgt, daß die Reihe

$$u(\tau) = \chi_1(\tau) + \chi_2(\tau) + \cdots$$

gleichmäßig konvergiert, da auch die Reihe (3) gleichmäßig konvergiert.

Es ist leicht zu sehen, daß

$$\tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, u(t)\, dt = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, \chi_1(t)\, dt$$

$$+ \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, \chi_2(t)\, dt + \cdots = \chi_2(\tau) + \chi_3(\tau) + \cdots$$

Daraus folgt, daß $u(\tau)$ eine Lösung der Integralgleichung

$$\chi_1(\tau) = u(\tau) - \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\, u(t)\, dt \qquad (10)$$

ist. Da man auch in diesem Fall

$$\int_0^\infty u(\tau)\, d\tau \int_0^\infty Ei|\tau - t|\, B(t)\, dt = \int_0^\infty B(t)\, dt \int_0^\infty Ei|\tau - t|\, u(\tau)\, d\tau$$

beweisen kann*, so schließen wir auf die Orthogonalitätsbedingung

$$\int_0^\infty \chi_1(\tau) B(\tau) d\tau = 0. \tag{11}$$

Da aber $\chi_1(\tau)$ bei $B(\tau) < 0$ gleich Null ist, ist (11) bei $B(\tau) \not\equiv 0$ unmöglich; also ist $B(\tau) \equiv 0$.

Das wesentlichste Moment unseres Beweises liegt in der Tatsache, daß der Algorithmus, den wir für die Funktion $\psi_1(\tau)$ eingeführt haben, auch auf die Funktion $\chi_1(\tau)$ anwendbar ist.

§ 3. Man kann leicht bestätigen, daß die Gleichung

$$\psi_1(\tau) = \varphi(\tau) - \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei|\tau - t|\,\varphi(t)\,dt$$

die Lösung

$$\varphi(\tau) = 1$$

hat.

Andererseits haben wir schon gesehen, daß man die Lösung auch in der Form

$$\varphi(\tau) = \Psi(\tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(\tau)$$

erhalten kann. Doch können wir ohne weiteres nicht behaupten, daß weder $\Psi(\tau) = 1$, noch $\Psi(\tau) \neq 1$ sei. Das haben wir aber in unserer ganzen Arbeit gar nicht getan. Darum sind Wegners Worte über die „Kreise", in welchen sich unserer Beweis „ständig dreht", unrichtig.

Zum Schluß wollen wir zeigen, daß unsere Arbeit wirklich einen Fehler enthält. Prof. Smirnow hat uns nämlich darauf aufmerksam gemacht, daß auf S. 213 der Mittelwertsatz unrichtig angewendet ist. Aber die bewiesene Behauptung behält ihre Gültigkeit, wenn man den Modul der Integranden unter das Integralzeichen nimmt.

Wir sagen Herrn W. Smirnow, Professor der Mathematik an der Staatsuniversität in Leningrad, für seine zahlreichen Bemerkungen über unsere Arbeit unseren besten Dank.

Leningrad, 8. Januar 1928.

---

* Um die Unstetigkeitsschwierigkeiten zu überwinden kann man auch das Lebesguesche Integral einführen und $u(\tau)$ bzw. $\chi_1(\tau)$ als meßbare Funktionen betrachten. Wenn man aber im Gebiet der stetigen Funktionen bleiben will, so muß man eine stetige Funktion $\chi_1(\tau)$ so bestimmen, daß

$$\chi_1(\tau) \leqq \psi_1(\tau) \qquad (\text{wo } B(\tau) \geq 0)$$
$$\chi_2(\tau) = 0 \qquad (\text{„ } B(\tau) < 0)$$

und $\chi_1(\tau) \not\equiv 0$ wird. Es ist leicht einzusehen, daß dies in der Tat möglich ist und alle letztabgeleiteten Formeln auch für diese $\chi_1(\tau)$ richtig sind.

Über den Einfluß magnetischer Wechselfelder auf die Bewegung elektrischer Schwebeteilchen.

Von **A. Kneschke** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1928.)

Es wird das Differentialgleichungssystem für die Bewegung eines elektrischen Schwebeteilchens in einem homogenen magnetischen Wechselfelde integriert und der Einfluß eines derartiges Feldes auf die Bahn des Teilchens untersucht. Mit Hilfe eines begleitenden Dreibeines wird das allgemeine Differentialgesetz der Bewegung in natürlichen Koordinaten aufgestellt und der Drehvektor (Darboux-scher Vektor) des mitgeführten Dreibeines berechnet.

Wenn auch bei den grundlegenden Versuchen zur e/m-Bestimmung ausschließlich konstante homogene magnetische Felder, in der modernen Nordlichttheorie konstante inhomogene Felder (Dipolfelder) Verwendung finden, so kann es trotzdem von einem gewissen theoretischen Interesse sein, die Bahnen elektrischer Schwebeteilchen zu untersuchen, wie sie in Bereichen auftreten müssen, in denen das magnetische Wechselfeld nahezu als homogen betrachtet werden kann. Von der Einwirkung des elektrischen Feldes soll abgesehen werden. Es hat sich gezeigt*, daß sich eine exakte Integration der Bewegungsgleichungen nur für gewisse Spezialfelder durchführen läßt, wenn man sich nicht nur damit begnügt, gewisse Differentialeigenschaften der Bahnen (Krümmung, Torsion) im allgemeinen festzustellen.

Das mit der Anfangsgeschwindigkeit q versehene Teilchen trete zur Zeit $t = 0$ in den homogenen Bereich des Feldes der angegebenen Art ein. Wir wollen uns hier auf den einfachsten Fall des Wechselfeldes

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 \cos \omega t, \tag{1}$$

wobei ω die Kreisfrequenz ist, beschränken. Für $\omega = 0$ lassen sich demnach alle Ergebnisse auf den Fall eines konstanten Feldes anwenden.

1. Differentialgeometrische Betrachtungen. Die mechanische Kraft auf ein Schwebeteilchen mit der Ladung $-e$ und der Masse m wird auf Grund der Maxwellschen Theorie dargestellt durch

$$\mathfrak{K} = e\,\mathfrak{H} \times \mathfrak{v}. \tag{2}$$

---

* H. Solberg, Über die Bewegung eines elektrisch geladenen Teilchens in einem Magnetfeld. Avhandl. utg. av det Norske Videnskaps-Akad., Oslo. I. Math.-nat. Kl. 1926, Nr. 4.

Zur Zeit $t = 0$ trete das Teilchen im Ursprung des Koordinatensystems in das Feld ein mit einer Geschwindigkeit

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = a; \quad \left.\frac{dy}{dt}\right|_{t=0} = b; \quad \left.\frac{dz}{dt}\right|_{t=0} = 0.$$

Die Lage des Systems mit den Einheitsvektoren i, j, f sei so gewählt, daß der magnetische Vektor in Richtung der positiven x-Achse verläuft. Wir werden im zweiten Abschnitt Gleichung (2) vollständig integrieren; für die Berechnung der Krümmung und Torsion aber wird es zweckmäßiger sein, das in der Differentialgeometrie übliche „natürliche" Koordinatensystem des begleitenden Dreibeines zu verwenden. dessen Bewegung die Gestalt der Bahn völlig kennzeichnet. Die Raumkurve sei durch ihren Ortsvektor $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}(s)$ gegeben, wo der Parameter s die von einem ihrer Punkte aus gemessene Bogenlänge ist. Das begleitende Dreibein werde speziell durch die Einheitsvektoren der Tangente $\mathfrak{t}$, Hauptnormale $\mathfrak{n}$ und Binormale $\mathfrak{b}$ festgelegt. Dann lauten die Frenetschen Formeln*:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\mathfrak{t}}{ds} &= \mathfrak{u} \times \mathfrak{t} = K\mathfrak{n}, \\ \frac{d\mathfrak{n}}{ds} &= \mathfrak{u} \times \mathfrak{n} = -K\mathfrak{t} + T\mathfrak{b}, \\ \frac{d\mathfrak{b}}{ds} &= \mathfrak{u} \times \mathfrak{b} = -T\mathfrak{n}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

(K Krümmung, T Torsion).

Der Drehvektor des Dreibeines (Darbouxscher Vektor) lautet dann:

$$\mathfrak{u} = T\mathfrak{t} + K\mathfrak{b}. \tag{4}$$

Für die magnetischen Feldlinien reduzieren sich die entsprechenden Gleichungen auf die eine:

$$\frac{d\mathfrak{t}_h}{ds} = \mathfrak{u}_h \times \mathfrak{t} = 0. \tag{5}$$

Wir können also schreiben:

$$\mathfrak{H} = H_0 \cos \omega t\, \mathfrak{t}_h, \quad \mathfrak{v} = v\mathfrak{t}, \quad \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{dv}{dt}\mathfrak{t} + v^2 \frac{d\mathfrak{t}}{ds},$$

so daß unter Berücksichtigung von (3) Gleichung (2) übergeht in:

$$m\left(\frac{dv}{dt}\mathfrak{t} + v^2 K\mathfrak{n}\right) = e v H_0 \cos \omega t\, \mathfrak{t}_h \times \mathfrak{t}. \tag{2a}$$

---

* Eine ausführliche Darlegung der Verwendungsmöglichkeit des begleitenden Dreibeines für den Aufbau der natürlichen Geometrie findet man bei M. Lagally, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. 1927; ferner beachte man: H. Solberg, l. c.

Durch skalare Multiplikation mit t, n, b aber folgen die drei skalaren Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m\frac{dv}{dt} &= 0, \\ mv^2K &= evH_0\cos\omega t\,\mathfrak{t}_h\,.\,\mathfrak{b}, \\ 0 &= -evH_0\cos\omega t\,\mathfrak{t}_h\,.\,\mathfrak{n} \end{aligned}\right\} \qquad (2\,\mathrm{b})$$

Aus der ersten Gleichung ergibt sich die Konstanz der Bahngeschwindigkeit, was man ohne weiteres als Folge unseres Ansatzes erkennt. Wird der Winkel zwischen $\mathfrak{t}_h$ und $\mathfrak{b}$ mit $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ bezeichnet, so lautet die zweite der Gleichungen:

$$K = \frac{e}{mv} H_0 \cos\omega t \sin\vartheta. \qquad (6)$$

Durch Differentiation der letzten Gleichung unter Berücksichtigung von Gleichung (3) erhalten wir für die Torsion:

$$T = \frac{e}{mv} H_0 \cos\omega t \cos\vartheta. \qquad (7)$$

Man kann leicht zeigen, daß ϑ konstant sein muß*, und zwar ergibt sich aus unseren Anfangsbedingungen:

$$\sin\vartheta = \frac{b}{v}, \quad \cos\vartheta = \frac{a}{v},$$

so daß wir schließlich haben:

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{e}{m}\cdot\frac{b\,H_0\cos\omega t}{v^2}, \\ T &= \frac{e}{m}\cdot\frac{a\,H_0\cos\omega t}{v^2}, \\ |\mathfrak{n}| &= \frac{e}{m}\cdot\frac{H_0\cos\omega t}{v}. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Krümmung und Torsion stehen zueinander in dem festen Verhältnis b/a. Die Bahnen der Schwebeteilchen sind Böschungslinien.

---

* Es gilt nämlich:

$$\cos\vartheta = \mathfrak{t}_h\,.\,\mathfrak{t};$$

durch Differentiieren:

$$-\sin\vartheta\,\frac{d\vartheta}{ds} = K\mathfrak{n}\,.\,\mathfrak{t}_h = 0; \quad \frac{d\vartheta}{ds} = 0.$$

2. **Integration der Bewegungsgleichungen.** Wenn wir die zweite und dritte skalare Gleichung der Grundgleichung (2)

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= -\frac{e}{m} H_0 \cos \omega t \cdot \frac{dz}{dt}, \\ \frac{d^2z}{dt^2} &= \frac{e}{m} H_0 \cos \omega t \cdot \frac{dy}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

dividieren, so findet man als Zwischenintegral:

$$\dot{y}^2 + \dot{z}^2 = b^2. \tag{10}$$

Die Integration ist nach dieser Bemerkung leicht durchführbar; wir erhalten für die Koordinatengeschwindigkeiten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= a \\ \frac{dy}{dt} &= b \cos\left(\frac{\alpha}{\omega} \sin \omega t\right), \\ \frac{dz}{dt} &= b \sin\left(\frac{\alpha}{\omega} \sin \omega t\right), \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wobei $\alpha = \frac{e}{m} H_0$.

Um die Lagekoordinaten als Funktionen von t zu bestimmen, muß man beachten, daß die Geschwindigkeiten die bekannten „Erzeugenden" der Besselschen Funktionen darstellen*, so daß wir schreiben können:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= a, \\ \frac{dy}{dt} &= b\left[J_0\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) \cos 2n\omega t\right], \\ \frac{dz}{dt} &= 2b\sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) \sin (2n+1)\omega t. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die gliedweise Integration aber ergibt nun:

$$\left.\begin{aligned} x &= at, \\ y &= b\left[J_0\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) t + \frac{2}{\omega}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} J_{2n}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) \sin 2n\omega t\right], \\ z &= \frac{2b}{\omega}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} J_{2n+1}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right)(1 - \cos(2n+1)\omega t). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

* Courant-Hilbert, Methoden d. Math. Phys. **1**, 392, 1924.

Die Diskussion dieser Bewegungsgleichungen soll sich in erster Linie auf den ω-Bereich erstrecken.

1. Fall: Für $\omega \to \infty$ gelten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= at, \\ y &= bt, \\ z &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

d. h. das Magnetfeld stört die anfängliche Bewegung um so weniger, je größer seine Frequenz ist.

2. Fall: Für $\omega \to 0$ gelten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= at, \\ y &= \frac{b}{\alpha} \sin \alpha t, \\ z &= -\frac{b}{\alpha} \cos \alpha t + \frac{b}{\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

d. h. die Bahn des Schwebeteilchens in einem konstanten Magnetfeld ist eine gewöhnliche Schraubenlinie, deren Radius $\varrho = \frac{bm}{H_0 e}$ beträgt.

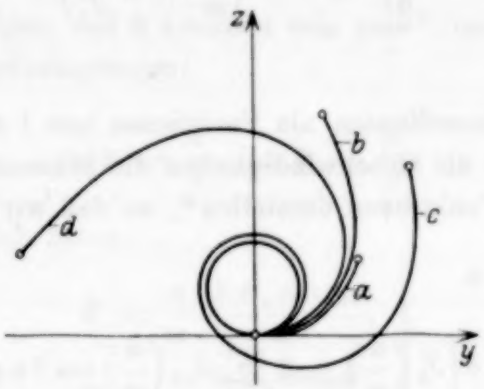


Fig 1.

3. Für die Fortschreitung der elektrischen Partikel in den Koordinatenrichtungen nach Ablauf der Wechseldauer $T = \frac{2\pi}{\omega}$ (Librationsgrenze) errechnet man aus (13):

$$\left.\begin{aligned} x_T &= \frac{2\pi a}{\omega}, \\ y_T &= \frac{2\pi b}{\omega} J_0\left(\frac{\alpha}{\omega}\right), \\ z_T &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Für alle diejenigen Frequenzen, die der Gleichung

$$\frac{\alpha}{\omega} J_1\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) = J_0\left(\frac{\alpha}{\omega}\right) \tag{17}$$

genügen, wird y_T extrem. (Umkehrpunkte und Umkehrfrequenzen.) Die Nullstellen von y_T aber geben im großen Ganzen die Schließungsfrequenzen

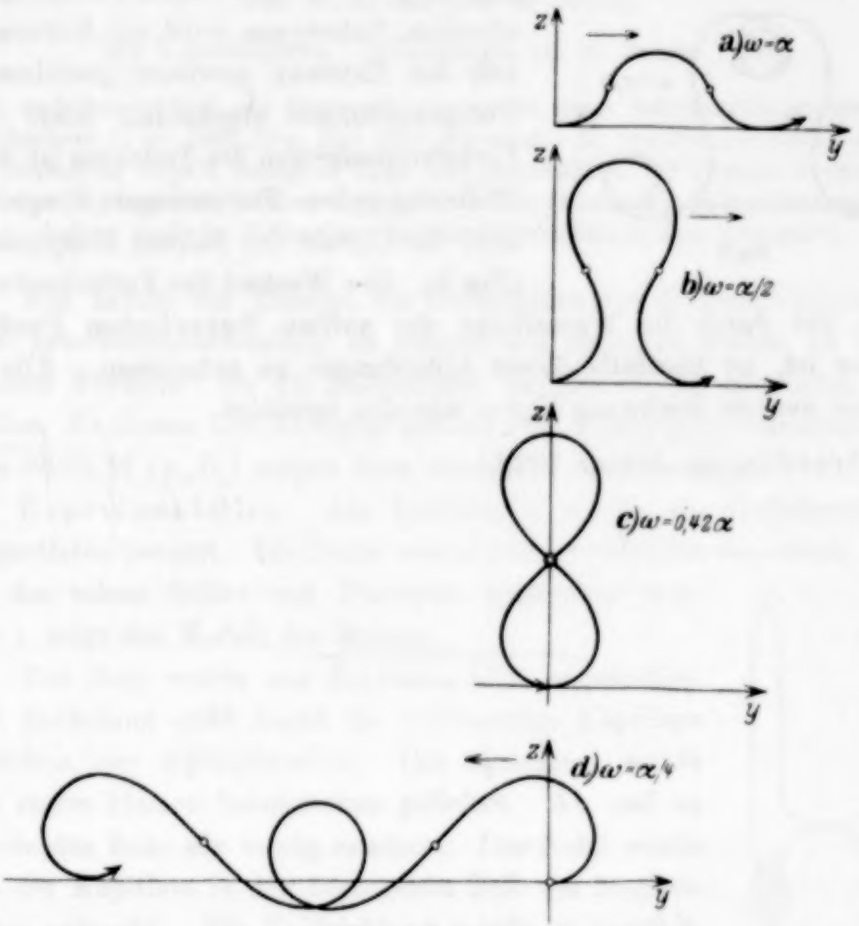


Fig. 2.

für die in die yz-Ebene projizierte Bahn an. Nach tabellarischen Angaben über die Wurzeln der nullten Besselschen Funktion findet man für diese diskreten Kreisfrequenzen als Näherungswerte:

$$(\omega_0 = \infty),$$
$$\omega_1 = 0{,}42\ \alpha,$$
$$\omega_2 = 0{,}18\ \alpha,$$
$$\omega_3 = 0{,}12\ \alpha,$$
$$\omega_4 = 0{,}09\ \alpha,$$
$$\omega_5 = 0{,}07\ \alpha,$$
$$\ldots\ldots\ldots$$

In Fig. 1 sind die yz-Projektionen der Bahnen während der ersten Viertelperiode für $\omega = \alpha, \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{8}, \frac{\alpha}{4}$ schematisch gezeichnet. Man erkennt deutlich die Abweichung von der Kreisbahn ($\omega = 0$). Die Bahnen für ganze Perioden des Feldes werden durch Fig. 2, $a\,b\,c\,d$ wiedergegeben; aus dem stetigen Übergang der einzelnen Bahntypen wird die Notwendigkeit der Existenz gewisser geschlossener Übergangsbahnen anschaulich klar. Der Fortschreitungssinn des Teilchens ist durch Pfeile angegeben. Für geringere Frequenzen wird die Gestalt der Bahnen komplizierter (Fig. 3). Der Wechsel des Fortschreitungssinnes, der durch die Wurzelfolge der nullten Besselschen Funktion gegeben ist, ist ebenfalls diesen Abbildungen zu entnehmen. Alle Ergebnisse unserer Rechnung finden wir also bestätigt.

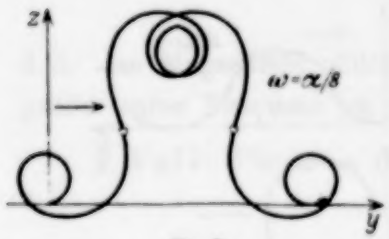


Fig. 3.

Dresden, im Januar 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Der Zeeman-Effekt einer Interkombinationslinie.

Von W. C. van Geel in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Lage und Intensitäten der Zeeman-Komponenten einer Interkombinationslinie des Quecksilbers ($\lambda = 3663{,}28\ p_2 D_2$) sind gemessen. Es werden Abweichungen von den bekannten Rege'n bezüglich Lage und Intensitäten der Zeeman-Komponenten gefunden (beginnender Paschen-Back-Effekt). Die Hönlschen Intensitätsformeln behalten auch im Falle einer Interkombinationslinie ihre Gültigkeit.

Wir hatten die Absicht, die Intensitäten der Zeeman-Komponenten einer Interkombinationslinie zu messen und dabei zu prüfen, ob die bekannten Formeln* für die Intensitäten der Zeeman-Komponenten gültig bleiben. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten die Hg-Interkombinationslinie 3663,28 ($p_2 D_2$) wegen ihrer ausreichenden Intensität.

Experimentelles. Als Lichtquelle wurde ein Geisslerrohr im Magnetfelde benutzt. Die Form weicht nicht wesentlich von einem Modell ab, das schon früher von Paschen angegeben war. Fig. 1 zeigt das Modell des Rohres.

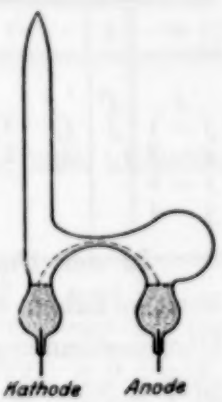


Fig. 1.

Das Rohr wurde aus Supremax-Glas angefertigt. Die Entladung geht durch die dickwandige Kapillare zwischen den Hg-Elektroden. Die Spannung wurde von einem kleinen Induktorium geliefert. Ab und zu wurde das Rohr ein wenig erwärmt. Das Rohr wurde mit der Kapillare in den homogenen Teil des Magnetfeldes gebracht. Die Feldrichtung wurde so gewählt, daß der Elektronenstrom von der Kathode ausgehend nach der Anode abgebogen wurde.

Bei Erwärmung an der Kathodenseite wurde das aus der Kapillare austretende Lichtbündel schmal und bandförmig, und besonders in diesem Falle waren die im Gitterspektrographen erhaltenen Linien sehr schmal und stehen nicht hinter den Vakuumbogenlinien zurück.

Die Kapillare wurde auf den Spalt des großen Utrechter Gitterspektrographen abgebildet. Das Gitter (von Wood angefertigt und durch

* H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwissensch. **13**, 90, 1925.

die Rockefeller Educational Board gespendet) hat einen Krümmungsradius von 5,65 m und 80000 Striche.

Das Feld wurde mit Hilfe der Aufspaltung der gleichzeitig aufgenommenen grünen Hg-Linie ($\lambda = 5461$) gemessen. Parallele und senkrechte Komponenten wurden mittels eines achromatisierten Kalkspatprismas, das sich vor der photographischen Platte befand, getrennt.

Theoretisches. Die Aufspaltung der Interkombinationslinie von Hg ($p_2 D_2 \lambda = 3663{,}28$) läßt sich folgenderweise herstellen:

Der Aufspaltungsfaktor für D_2 . . . . . $g = 1,\ j = 2,\ m = 0 \pm 1 \pm 2$
Der Aufspaltungsfaktor für p_2 . . . . . $g = \frac{3}{2},\ j = 2,\ m = 0 \pm 1 \pm 2$

Termaufspaltungsglieder für D_2	-2	-1	0	1	2	
Termaufspaltungsglieder für p_2	$-\frac{6}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{6}{2}$	
Aufspaltung der Linie $p_2 D_2$	$\pm(1)$	(2)	1	2	3	4

2

(π-Komponenten eingeklammert)

Es fallen hier also π- und σ-Komponenten zum Teil zusammen.

Wenn die Hönlschen Regeln auch für eine Interkombinationslinie gelten, kann man die Intensitäten der Zeeman-Komponenten aus dem folgenden Schema * bestimmen (für $p_2 D_2$ ist $\Delta j = 0$).

m	j	$j-1$	$j-2$	$j-3$	$j-4$
j	j^2	j			
$j-1$	j	$(j-1)^2$	$2j-1$		
$j-2$		$2j-1$	$(j-2)^2$	$3j-3$	
$j-3$			$3j-3$	$(j-3)^2$	$4j-6$
$j-4$				$4j-6$	$(j-4)^2$

m	2	1	0	-1	-2
2	4	2			
1	2	1	3		
0		3	0	3	
-1			3	1	2
-2				2	4

In der Diagonale stehen die Intensitäten der π-Komponenten, die übrigen Zahlen sind die Intensitäten der σ-Komponenten. Die mögliche Übereinstimmung dieser berechneten Intensitäten mit dem Experiment zu prüfen, war das Ziel dieser Arbeit.

Resultat. Schon bei den ersten Aufnahmen zeigte sich eine Asymmetrie der Intensitäten und der Lage. Darum wurden bei mehreren Feldern Lage und Intensitätsverteilung gemessen. Das Resultat der Messung der Komponentenlage zeigt Fig. 2.

Die ausgezogenen Linien geben die Lage der Komponenten, wie sie theoretisch zu erwarten ist, wenn die Aufspaltung dem Felde proportional ist. Wie Fig. 2 zeigt, sind die Abweichungen für die verschiedenen Komponenten ungleich, auch sind einige nach größeren, andere nach kleineren

* ZS. f. Phys. **31**, 345, 1925.

Wellenlängen verschoben. Die folgende Tabelle gibt die Abweichungen der Komponentenlage (in Å.-E.) für die Interkombinationslinie bei drei Feldern. In der Tabelle bedeutet das + -Zeichen eine Verschiebung nach

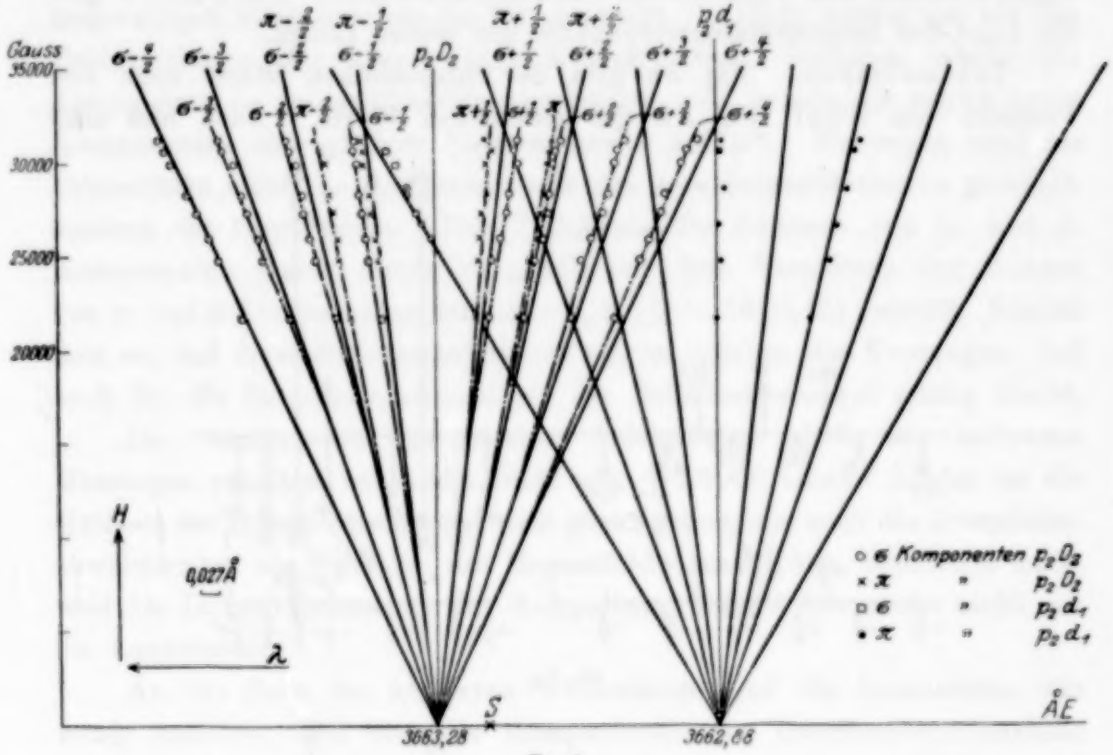


Fig. 2.

größeren Wellenlängen, das Zeichen — eine Verschiebung nach kleineren Wellenlängen.

	Gauß	$\sigma - \frac{4}{2}$	$\sigma - \frac{3}{2}$	$\sigma - \frac{2}{2}$	$\sigma - \frac{1}{2}$	$\pi - \frac{2}{2}$	$\pi - \frac{1}{2}$	
H	20000	± 0	+ 0,005	+ 0,007	+ 0,012	— 0,012	± 0	Å.-E.
H	25000	± 0	+ 0,012	+ 0,013	+ 0,016	— 0,018	± 0	Å.-E.
H	30000	± 0	+ 0,019	+ 0,020	+ 0,020	— 0,024	± 0	Å.-E.

	Gauß	$\pi + \frac{1}{2}$	$\pi + \frac{2}{2}$	$\sigma + \frac{1}{2}$	$\sigma + \frac{2}{2}$	$\sigma + \frac{3}{2}$	$\sigma + \frac{4}{2}$	
H	20000	+ 0,008	+ 0,012	— 0,004	+ 0,008	+ 0,011	+ 0,012	Å.-E.
H	25000	+ 0,013	+ 0,019	— 0,012	+ 0,012	+ 0,016	+ 0,019	Å.-E.
H	30000	+ 0,018	+ 0,024	— 0,019	+ 0,016	+ 0,022	+ 0,023	Å.-E.

In Fig. 2 sind auch die theoretischen Lagen der Komponenten der benachbarten Triplettlinie $\lambda = 3662{,}88$ $(p_2 d_1)$ eingezeichnet. Diese sind aber nicht alle ausgemessen, weil sie zu schwach waren. Wie Fig. 2

zeigt, überlagern sich die Komponenten der Interkombinations- und Triplettlinie zum Teil.

Das ganze Bild zeigt eine Ähnlichkeit mit der Aufspaltung eines engen Dubletts mit beginnendem Paschen-Back-Effekt. Der Punkt S gibt die Lage des Intensitätsschwerpunktes der beiden Linien.

Intensitäten. Fig. 3a gibt die theoretischen Werte nach den Formeln von Hönl, Fig. 3b die gefundenen Werte. Auch hier sind

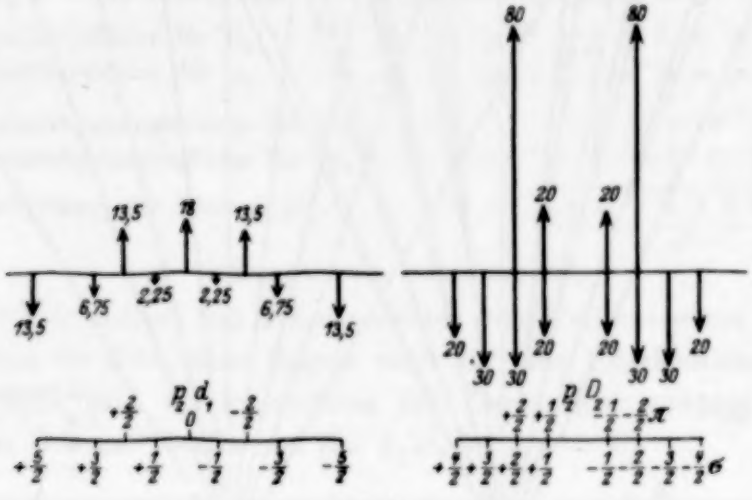


Fig. 3a.

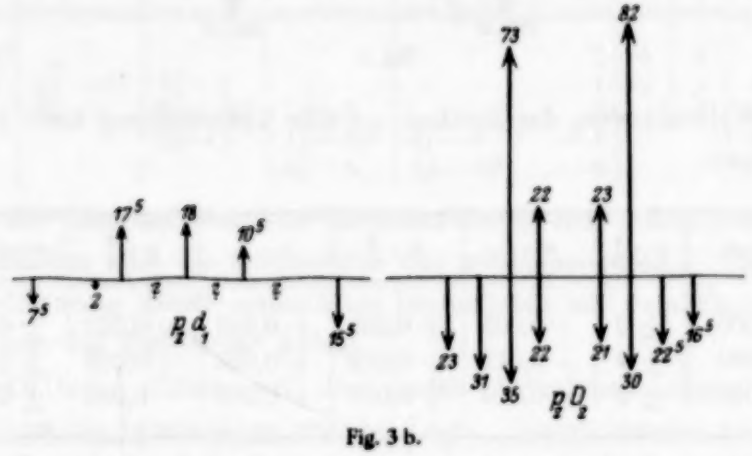


Fig. 3b.

wieder die Komponenten der benachbarten Linie $p_2 d_1$ (3662,88) mitgemessen. In den Fig. 3a und b sind deutlichkeitshalber nur Intensitäten gezeichnet, ohne Rücksicht auf die gegenseitige Lage der Linien und Komponenten.

Das Intensitätsbild zeigt für beide Linien ($p_2 D_2$ und $p_2 d_1$) wieder Abweichungen. Doch sind die Abweichungen nicht groß. Das gefundene Bild sieht aus, als ob das theoretische Bild ein wenig gestört ist.

Besonders bei den σ-Komponenten der Interkombinationslinie fällt die Asymmetrie ins Auge. Die langwelligen Komponenten sind schwächer als die theoretischen Werte, die kurzwelligen stärker. Außerdem zeigte sich hier noch die merkwürdige Tatsache, daß die Halbwertbreite der langwelligen Komponenten im Durchschnitt $\pm$ 10 % größer ist als die Halbwertbreite der kurzwelligen Komponenten. Dadurch wurde die Asymmetrie im Intensitätsbilde verringert, weil gerade die schwächsten Komponenten eine größere Halbwertbreite haben*. Deswegen sind als Intensitäten nicht die Spitzenwerte in der $\lambda \rightarrow$ Intensitätskurve gewählt, sondern die Oberflächen. Das Verhältnis der Summen von π- und σ-Komponenten wurde durch Vergleich mit dem Verhältnis der Summe von π- und σ-Komponenten der Linie $p_2 d_3$ ($\lambda = 3650{,}15$) geprüft. Nimmt man an, daß diese Linie unpolarisiert sei, so ergeben die Messungen, daß auch für die Interkombinationslinie die Polarisationsregel gültig bleibt.

Die angegebenen, gemessenen Intensitäten sind aus mehreren Messungen erhalten, bei einem Felde von $\pm$ 29000 Gauß. Leider ist die Methode der Intensitätsmessung nicht genau genug, um auch die Intensitätsabweichungen als Funktion des Magnetfeldes anzugeben, besonders auch, weil die Intensitätsmessung der Aufspaltung höhere Ansprüche stellt als die Lagemessung.

An der Seite der kleineren Wellenlänge sind die Intensitäten ein wenig unsicher, weil hier die Komponenten der Interkombinationslinie und der Triplettlinie (3662,88) zum Teil zusammenfallen. Hier wurde so gut wie möglich analysiert und korrigiert, wobei die theoretischen Intensitätswerte der Triplettliniekomponenten benutzt wurden. Glücklicherweise sind diese von kleiner Intensität. Auch wurden hier die Intensitäten bei mehreren Feldern gemessen, wodurch die Überlagerung sich änderte. Dadurch wurde ein genügend genaues Resultat erhalten. Dort, wo die Intensitäten der Komponenten der Triplettlinie durch Überlagerung oder zu geringe Intensität nicht zu messen waren, sind diese in Fig 3b durch Fragezeichen angedeutet.

---

* Es gibt Fälle, wo eine scheinbare Asymmetrie im Zeeman-Effekt in den Intensitäten (Spitzenwerten) der kurzwelligen und langwelligen Komponenten völlig aufgehoben wird. Durch eine Vergrößerung der Halbwertbreite der Komponenten, mit kleineren Intensitätsspitzenwerten, bleibt die Symmetrieregel gültig. Messungen an den Komponenten der Zn-Linie ($\lambda = 4810{,}71\ s p_2$) haben dies bestätigt. Als Lichtquelle diente dabei ein Funke in Luft. Es gibt Gründe, anzunehmen, daß dieser Effekt elektrischer Art ist (hohe Felder der Funkenanordnung). Das Aufspaltungsbild der genannten Zn-Linie zeigt, wenn mit Vakuumbogen erhalten (niedrige Spannungen), keine Asymmetrie.

Fig. 4 a und b liefern ein Beispiel der Intensitätsanalyse. Fig. 4 a gibt eine Photometerkurve der π-Komponenten der Interkombinationslinie (Galvanometerausschläge als Ordinate, Wellenlängen als Abszisse). Mit Hilfe der Schwärzungskurve der Platte ist diese Photometerkurve in Fig. 4 b als Intensitätskurve gezeichnet und analysiert. Das ist immer nötig, weil nicht die Schwärzungen, sondern die Intensitäten sich addieren.

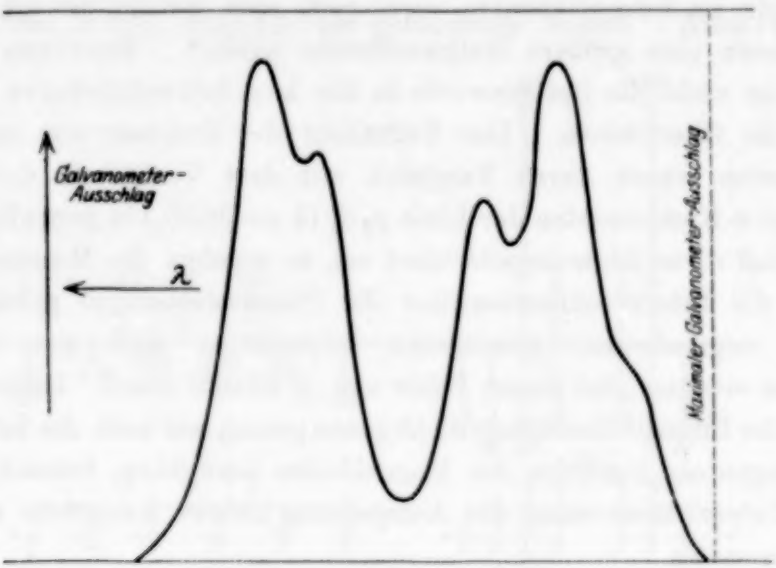


Fig. 4 a.

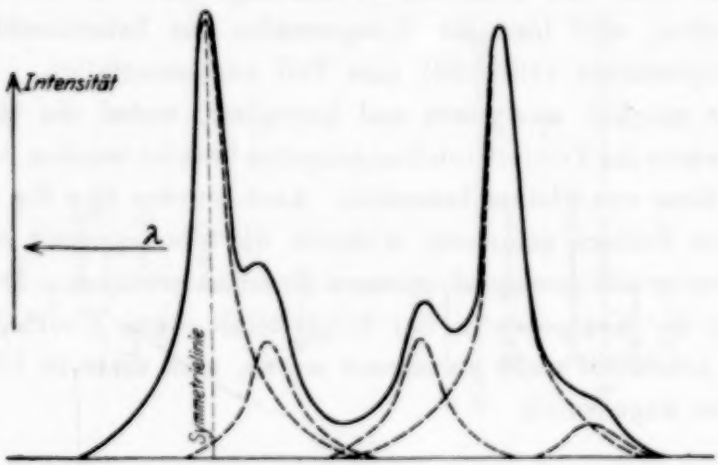


Fig. 4 b.

Die Fig. 4 zeigen auch deutlich den großen Unterschied zwischen Schwärzungs- und Intensitätsverhältnissen.

Das Verfahren bei der Analyse ist folgendes:

Man spiegelt zuerst die freie Seite einer Linie, bzw. eine so gut wie möglich angenommene Symmetrielinie der Kurve (Fig. 4 b). Dann subtrahiert man die gespiegelte Seite der Linie von der Intensitätskurve.

So wird die zweite Linie geformt. An der Form dieser Linie, die wieder eine Symmetrieachse haben muß, oder an der Halbwertbreite sieht man sofort, ob die zuerst angenommene Symmetrielinie zu einem guten Resultat geführt hat. Wenn nicht, so verlegt man diese Symmetrielinie so lange, bis die gute Form der zweiten Linie erhalten ist.

Bemerkungen zum Resultat. Man kann die gefundenen Anomalien verstehen, wenn man die Einheit von Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombination betrachtet. Ornstein und Burger zeigten diese Einheit bei Intensitätsmessungen im Hg-Multiplett*.

Wenn man die bekannten Intensitätsregeln am Hg-Multiplett $p_2 d_3$ ($\lambda = 3650{,}15$), $p_2 d_2$ ($\lambda = 3654{,}83$) und $p_2 d_1$ ($\lambda = 3662{,}88$) prüft, ergibt sich, daß man die Intensitäten der Linien $p_2 d_1$ und der benachbarten Interkombinationslinie $p_2 D_2$ zusammenzählen muß. Fig. 5 zeigt Lage und Intensität der genannten Hg-Linien. Das Intensitätsverhältnis der Linien $p_2 d_1$ und $p_2 D_2$ ist 1 : 4,5. (In Fig. 3 ist diesem Verhältnis bei der Angabe der theoretischen Werte der Intensitäten schon Rechnung getragen.) Man kann die Asymmetrie der Lage und Intensitätsverteilung auffassen als einen beginnenden Paschen-Back-Effekt der zwei benachbarten Linien $p_2 d_1$ (3662,88) und 3663,28 ($p_2 D_2$). Der Frequenzunterschied ist für diese Linien nur 3.

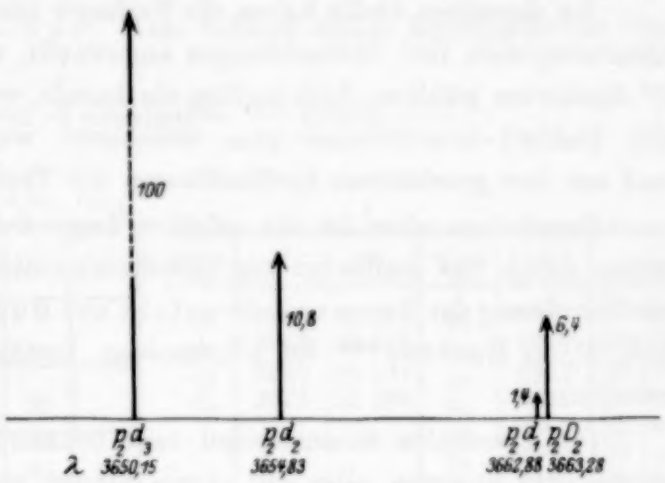


Fig. 5.

Zusammenfassend ist also gezeigt, daß auch für eine Interkombinationslinie die bekannten Zeeman-Effektintensitätsregeln gelten (abgesehen von den ziemlich kleinen Abweichungen). Auch sind neue Gründe gefunden für die Auffassung, daß das Singulett-Triplettsystem und ihre Kombinationen eine Einheit bilden.

Herrn Professor Ornstein möchte ich für seine Hilfe und sein Interesse an meiner Arbeit danken. Herrn cand. phil H. Gerritsen und F. de Kok danke ich für ihre Hilfe bei den vielen Messungen.

* ZS. f. Phys. **40**, 409, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Intensitäten im Funkenspektrum des Sauerstoffs.

Von **W. R. van Wijk** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Es wird die erweiterte Summenregel für das O^+-Spektrum geprüft.

In einer Abhandlung in dieser Zeitschrift haben L. S. Ornstein und H. C. Burger eine Erweiterung des Multiplettbegriffs angegeben und diese Auffassung am Singulett-Triplettfall geprüft *.

An derselben Stelle haben die Verfasser auch schon auf das Dublett-Quartettsystem ihre Betrachtungen angewandt, wobei sie als Beispiel das O^+-Spektrum wählten, doch mußten sie damals, weil der Wellenzahlabstand der Dublett-Quartetterme ganz unbekannt war, umgekehrt verfahren und aus den geschätzten Größenklassen die Terme einander zuordnen.

Inzwischen aber ist die relative Lage der Dublett- und Quartettterme durch das Auffinden von Interkombinationslinien** bestimmt und die Zuordnung der Terme nach Ornstein und Burger durch R. H. Fowler und D. R. Hartree*** im allgemeinen bestätigt und vervollständigt worden.

Die erweiterte Summenregel sagt bekanntlich aus, daß die Intensitäten der Summen aller auf einem Niveau endenden Linien in einem erweiterten Multiplett den statistischen Gewichten der Niveaus proportional sind.

Für den Fall, daß Interkombinationslinien fehlen oder schwach sind, ist im Dublett-Quartettsystem das Verhältnis der Intensität sämtlicher Dublettlinien zur Gesamtintensität der Quartettlinien als 1 : 2 zu erwarten.

Allerdings muß man, wenn die Linien große Wellenzahldifferenzen zeigen, noch durch die vierte Potenz der Wellenzahl dividieren, um die Intensitäten auf Amplitudenquadrate umzurechnen.

---

* L. S. Ornstein und H. C. Burger, Die Einheit vom Triplett-Singulettsystem und ihre Interkombinationen. ZS. f. Phys. **40**, 403, 1927.

** F. Croze und C. Mihul, Intercombinaisons et Multiplets anomaux dans le spectre de O II. C. R. **185**, 702, 1927.

*** R. H. Fowler und D. R. Hartree, An Interpretation of the spectrum of Ionised Oxygen (O II). Proc. Roy. Soc. **111**, 83, 1926.

Als Lichtquelle wurde ein kleiner Funken in Sauerstoff zwischen Silberelektroden benutzt, in dessen Strahlung drei von A. Fowler* eingeordnete Multipletts unter verschiedenen Drucken gemessen wurden.

Die Schwärzungsmarken waren nach der Abschwächermethode angebracht.

Nachdem mit einem Apparat höheren Auflösungsvermögens und größerer Dispersion (Gitter) die Intensitäten in jedem einfachen Multiplett bestimmt waren, wurde mit einem Prismenspektrograph kleinerer Dispersion aber größeren Wellenlängenbereiches das ganze erweiterte Multiplett aufgenommen. Aus einzelnen gut aufgelösten Linien konnte dann die Intensität der einfachen Multipletts und somit auch ihr Verhältnis zueinander bestimmt werden.

Multiplett $3sP - 3pP$. Das Schema dieses Multipletts ist das folgende:

Die Wellenzahlen und Wellenlängen der Linien sind*:

		$3sP$			
		$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{5/2}$
	$^2P_{1/2}$	d_1	d_2			
	$^2P_{3/}$	d_3	d_4			
$3pP$	$^4P_{1/2}$			q_1	q_2	
	$^4P_{3/2}$			q_3	q_4	q_5
	$^4P_{5/2}$				q_6	q_7

Linie	λ	ν	Linie	λ	ν
d_1	3954	25 281	q_1	4326	23 111
d_2	3983	25 101	q_2	4346	23 006
d_3	3945	25 341	q_3	4317	23 157
d_4	3973	25 161	q_4	4337	23 052
			q_5	4367	22 893
			q_6	4320	23 144
			q_7	4349	22 985

Bei einer Atmosphäre wurden zunächst mit dem Gitter die Intensitäten im Quartett-Multiplett bestimmt und gefunden zu:

$$q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : q_5 : q_6 : q_7 = 4{,}8 : 20{,}5 : 20{,}5 : 9{,}5 : 20{,}5 : 20{,}5 : 48,$$

während die nach den theoretischen Formeln berechneten Intensitäten 4,0 : 20 : 20 : 6,4 : 21,6 : 21,6 : 50,4 sind**. Man kann einer Linie die theoretische Intensität zuerteilen und die übrigen in ihrem Verhältnis zu

---

* A. Fowler, The spectrum of Ionised oxygen (O II). Proc. Roy. Soc. **110**, 476, 1926.

** Für die theoretischen Formeln u. a. A. Sommerfeld und H. Hönl. Ann. d. Phys. **79**, 273, 1926.

dieser bestimmen; diese ausgezeichnete Linie ist im folgenden immer unterstrichen worden. Im vorliegenden Falle, wo alle Linien gemessen worden sind, ist aber der Symmetrie halber die Gesamtintensität aller Linien gleich der theoretischen (also hier 144) gesetzt und auf die einzelnen Intensitäten zurückgerechnet.

Die Intensitäten der d-Linien sind theoretisch:

$$d_1 : d_2 : d_3 : d_4 = 8{,}0 : 4{,}0 : 4{,}0 : 20.$$

Gefunden ist bei

50 cm Druck $8{,}0 : 4{,}0 : 4{,}0 : 20$,

18 cm Druck $d_2 : \underline{d_4} = 3{,}8 : \underline{20}$.

Aus den Linien $q_3 : d_4$ berechnet sich das Verhältnis Quartett : Dublett zu

$$\frac{Q}{\nu_q^4} : \frac{D}{\nu_d^4} = 1{,}9 \qquad \text{bei } 50\text{ cm},$$

$$\frac{Q}{\nu_q^4} : \frac{D}{\nu_d^4} = 2{,}1 \qquad \text{bei } 18\text{ cm}.$$

(ν_q ist die mittlere Wellenzahl des Quartetts, ν_d diejenige des Dubletts.)

Multiplett $3sP - 3pD$. Dieses Multiplett hat das untenstehende Schema. Wellenzahlen und Wellenlängen der Linien sind:

	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	d_1	d_2			
$^2D_{5/2}$		d_3			
$^4D_{1/2}$			q_1	q_2	
$^4D_{3/2}$			q_3	q_4	q_5
$^4D_{5/2}$				q_6	q_7
$^4D_{7/2}$					q_8

Linie	λ	ν	Linie	λ	ν
d_1	4417	22 634	q_1	4651	21 495
d_2	4452	22 454	q_2	4674	21 390
d_3	4415	22 644	q_3	4639	21 551
			q_4	4662	21 446
			q_5	4696	21 287
			q_6	4642	21 537
			q_7	4676	21 379
			q_8	4649	21 503

Zuerst wurden wieder die Intensitätsverhältnisse in den einfachen Multipletts gesondert bestimmt. Dies geschah für die meisten Linien

bei Atmosphärendruck mit dem Gitter, weiter bei 18 und 50 cm nur für einige starke, gut aufgelöste Linien.

Die Resultate waren:

1 Atm. $d_1 : d_2 : d_3 = 21 : 3{,}6 : 36,$

$q_3 : q_4 : q_5 : q_6 : q_7 : q_8 = 20 : 26 : 4 : 50{,}4 : 20 : 73,$

50 cm $d_1 : d_3 = 22 : 36,$ $q_7 : q_4 : q_8 = 21 : 25{,}6 : 92,$

18 cm $d_1 : d_3 = 20 : 36,$ $q_4 : q_6 : q_8 = 27 : 50{,}4 : 72.$

Theoretisch: $d_1 : d_2 : d_3 = 20 : 4 : 36,$

$q_3 : q_4 : q_5 : q_6 : q_7 : q_8 = 20 : 25{,}6 : 2{,}4 : 50{,}4 : 21{,}6 : 96.$

Bei 18 cm lieferte das Verhältnis von d_3 zu q_6 für

$$\frac{Q}{\nu_q^4} : \frac{D}{\nu_d^4} = 3{,}7 : 1,$$

also einen beträchtlich zu großen Wert.

Diese Abweichung kann nicht von Interkombinationen herrühren. Denn berechnet man die Wellenzahlen der vermutlich stärksten Interkombinationslinien,

(z. B. $^3P_{1/2} - {}^4D_{3/2}$ $\nu = 17\,898$ $^3P_{3/2} - {}^4D_{5/2}$ $\nu = 17\,809$

$^4P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ $\nu = 26\,287$ $^4P_{2/2} - {}^2D_{5/2}$ $\nu = 26\,372$)

so trifft man nicht auf wahrgenommene, nicht klassifizierte Linien.

Auch im vorigen Multiplett sind keine Linien von den berechneten Interkombinationswellenzahlen aufgefunden.

Ferner ist zu beachten, daß die Genauigkeit im zweiten Falle geringer sein muß als im ersten, da eben in dem Gebiete 4700 — 4400 Å sich die Neigung der Schwärzungskurven bei allen gebrauchten Plattenarten ändert, wenn auch bei der zuletzt gebrauchten Platte (Ilford orthochrom. H. D. 400) nur wenig. Da wegen der Intermittenz auch ein Neigungsunterschied gegen die Kurven der geeichten Lampe vorhanden war, läßt sich die Vergleichung nur durch Einschieben von Kurven etwas verschiedener Neigung durchführen. Dies kann aber allerdings nicht den Faktor 3,7 erklären. Im übrigen Gebiet 4400 — 3700 Å waren die Schwärzungskurven vorzüglich parallel.

Multiplett $3pD - 3dD$.

dD \ pD	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^4D_{1/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{5/2}$	$^4D_{7/2}$
$^2D_{3/2}$		d_2				
$^2D_{5/2}$	d_3	d_4				
$^4D_{1/2}$						
$^4D_{3/2}$						
$^4D_{5/2}$						q_8
$^4D_{7/2}$					q_9	q_{10}

Linie	λ	ν	Linie	λ	ν
d_4	4396	22 742	q_8	3883	25 745
			q_{10}	3882	25 751

Die Gesamtintensitäten wie im vorigen aus dem Verhältnis der gemessenen Linien zu berechnen, ist jetzt nicht gestattet, da in diesem Multiplett Interkombinationslinien aufgefunden worden sind *.

Theoretisch ist $d_3 = d_2 : d_4 = 4 : 56$.

Die erweiterte Summenregel sagt aus, daß, wenn Interkombinationslinien in den betrachteten Spalten fehlen oder schwach sind:

$$\frac{q_{10} + q_8}{\nu_q^4} : \frac{d_4 + d_2}{\nu_d^4} = 4 : 3 = 1{,}33$$

ist. Gefunden wurde

$$\frac{q_{10} + q_8}{\nu_q^4} : \frac{d_4 + \frac{4}{56} d_4}{\nu_d^4} = 1{,}65.$$

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die fortwährende Unterstützung und Hilfe im Laufe der Ausführung danke ich den Herren Prof L. S. Ornstein und Dr. H. C. Burger verbindlichst.

---

* F. Croze und C. Mihul, Intercombinaisons et Multiplets anomaux dans le spectre de O II. C. R. **185**, 702, 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Dublettkomponenten von H_α in Absorption.

Von **L. S. Ornstein, F. Zernike** und **J. L. Snoek jr.** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Es wird experimentell gezeigt, daß die Lebensdauer der zwei Endniveaus von H_α nicht sehr verschieden ist, so daß von einer Metastabilität des unteren Niveaus nicht die Rede sein kann.

I. Das Grundniveau der Balmerserie ist nach der jetzigen Auffassung zusammengesetzt aus den $2\,^2S$-, $2\,^2P_1$- und $2\,^2P_2$-Niveaus, wobei die ersteren gleichen Energiewert haben *.

Franck und Jordan ** vermuten aber, daß dieser Zustand unmittelbar in den energiegleichen $2\,^2P_1$ übergehen kann.

Demgegenüber möchten wir bemerken, daß dieser Übergang, unter der Voraussetzung, daß noch eine kleine Energiedifferenz besteht, unter Emission sehr langwelliger Strahlung vor sich gehen würde und die Emissionsdauer bekanntlich proportional mit λ^2 zunimmt.

Wir haben daher vermutet, daß die Lebensdauer des $2\,^2S$-Zustandes jedenfalls sehr groß gegenüber der Lebensdauer des $2\,^2P_1$-Zustandes sein würde. Nach dieser Auffassung wird das experimentelle Verhalten dieses S-Zustandes in keinem Teile davon abhängen, ob sein Niveau etwas oberhalb oder unterhalb des P_1-Niveaus liegt, während es nur im letzteren Falle metastabil zu nennen ist.

Nach der älteren Sommerfeldschen Theorie war das P-Niveau einfach und das untere S-Niveau jedenfalls metastabil.

II. Um eine starke Anhäufung der metastabilen Zustände zu bekommen, muß der Druck klein sein. Der Gebrauch einer Glühkathode erweist sich dadurch als notwendig. Dabei soll die Stromstärke nicht so groß sein, daß die Feinstruktur verwischt wird, und doch soll der Wasserstoff größtenteils in Atome dissoziiert sein. Nach einigen Vorversuchen wurde ein Rohr gebaut von 4 m effektiver Länge und 7 cm^2 Querschnitt. Mittels einer Ölpumpe und zwei Diffusionspumpen wurde der Wasserstoff dauernd durchgepumpt, in den ersten Versuchen in feuchtem Zustand, später mit Sauerstoff gemischt.

---

* S. Goudsmit en G. E. Uhlenbeck, Physica **6**, 273, 1926; A. Sommerfeld und A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 259, 1925, und **38**, 237, 1926.

** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 117.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden einer Bombe entnommen. Nach kurzem Betrieb ist das Rohr in dem von Wood als „schwarz" bezeichneten Zustand*. Es wurde immer Gleichstrom verwendet. Nur in unmittelbarer Nähe der Elektroden war das Viellinienspektrum sichtbar.

Bei Anwesenheit einer Spur Quecksilber aus den Pumpen war das Rohr leicht zu betreiben, und der Wasserstoffdruck konnte beliebig klein gemacht werden.

Die Spannung im Rohre variierte von 400 bis 150 Volt, wenn man den Wasserstoffdruck zwischen 0,02 mm und Null veränderte.

Wurde das Quecksilber ausgefroren, so war die Minimumspannung am Rohr ungefähr 700 Volt bei 0,1 mm Wasserstoffdruck und stieg (bei Druckänderung) nach beiden Seiten schnell an bis über 1000 Volt.

Die Stromstärke wurde von 0,1 bis 1 Amp. variiert.

Nun wurde das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettkomponenten von H_α mittels eines zwanzigstufigen Stufengitters (Auflösungsvermögen für $\lambda = 6563$ Å: 18200) in Längsbeobachtung und quer studiert.

Die Messungen geschahen photographisch auf panchromatischen Ilfordplatten. Die Platten wurden nach der üblichen Methode mit Hilfe von Intensitätsmarken nach Intensitäten ausgewertet. Dabei wurde der bekannte Intensitätsverlauf im Felde des Stufengitters genau berücksichtigt.

Das Licht wurde mittels eines Hilgerschen Spektrographen konstanter Deviation vorzerlegt, später wurde ein rotes Glasfilter benutzt.

Die Belichtungszeiten variierten zwischen zwei Minuten und fünf Stunden.

III. Eine Reihe von Messungen bei Anwesenheit von Quecksilber und verschiedener Stromstärke und Druck ergab kleine Änderungen im Intensitätsverhältnis (10 %), woraus nichts mit Sicherheit zu schließen war

Nach Ausfrieren des Quecksilbers aber zeigte das Intensitätsverhältnis der Komponenten einen deutlichen und starken Gang mit der Stromstärke in dem zu erwartenden Sinne.

Bei einer Änderung der Stromstärke von 0,15 Amp. auf 1 Amp. ändert sich Ik/Il von 1,8 bis 1, während der ganze Linienkomplex verbreitert wird.

Es würde nahe liegen, diese Erscheinung als einen Beweis dafür anzusehen, daß die genannte Metastabilität wirklich besteht, und daß also die Änderung des Verhältnisses einer größeren Absorption von Ik zuzuschreiben ist. Das setzt aber eine Unabhängigkeit des Emissionsverhältnisses von der Stromstärke voraus.

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. 44, 538, 1922.

Es sei hier beiläufig bemerkt, daß auch die Quantenmechanik nicht imstande ist, eine Aussage über das Intensitätsverhältnis der Komponenten zu machen, da die Zahl der Atome in den verschiedenen Zuständen nicht bekannt ist und von den Anregungsbedingungen abhängt.

Es war also notwendig, auch bei verschiedenen Stromstärken Queraufnahmen zu machen. Diese zeigten nun in der Tat einen deutlichen Gang mit der Stromstärke.

Das Verhältnis bei 0,15 Amp. war ungefähr 1,6 und bei 1 Amp. ungefähr 1.

Es schien nun im höchsten Maße erwünscht, die Längs- und die Querbeobachtungen gleichzeitig zu machen.

Durch Anwendung des Filters gelang es, die Belichtungszeiten so weit herabzudrücken, daß man Aufnahmen machen konnte, wobei verschiedene Teile des Spaltes gleichzeitig von Licht quer und aus dem Ende des Rohres beleuchtet wurden.

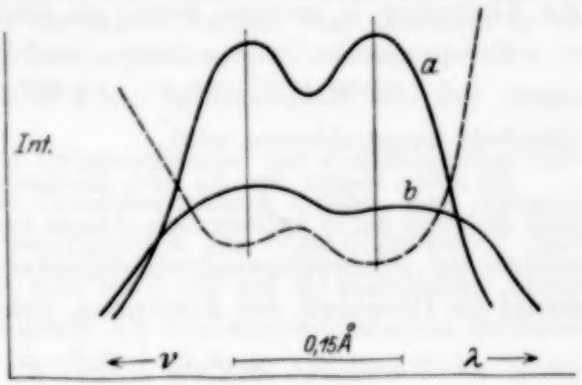


Fig. 1.

Fig. 1 und 2 zeigen die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie für zwei verschiedene Stromstärken; 0,5 und 1 Amp. bei transversaler und bei longitudinaler Beobachtung.

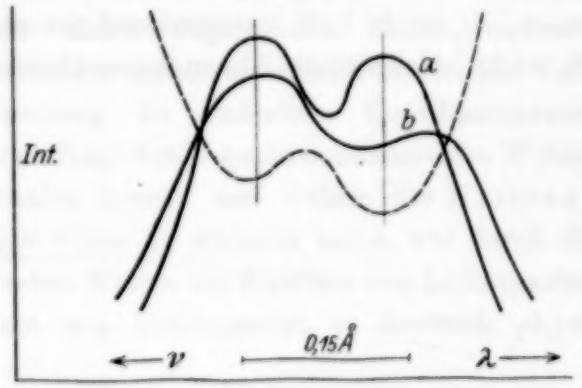


Fig. 2.

Die eigentümliche Verbreiterung der Linien bei Längsbeobachtung tritt hier deutlich hervor und kann nur durch Absorption verursacht sein.

Um nun eine einigermaßen quantitative Aussage über die Absorption zu bekommen, haben wir die Intensität jeder Wellenlänge bei Längsbeobachtung durch die Intensität derselben Wellenlänge bei transversaler Beobachtung geteilt. Falls Absorption fehlt, soll man natürlich eine horizontale Linie bekommen.

Die gestrichelten Linien geben die zwei berechneten Kurven, wobei zu bedenken ist, daß der Ordinatenmaßstab willkürlich ist, da das ab-

sorptionsfreie Verhältnis der Intensitäten nicht bekannt ist. Wohl aber sind die beiden Absorptionskurven unter sich vergleichbar, da die ganze Optik während den zwei Aufnahmen ungeändert blieb. Man sieht, daß die Absorptions- und die Intensitätsmaxima gleiche Abszisse haben.

Die gefundenen Kurven weisen auf eine ungefähr gleiche Absorption der beiden Linien hin; die längerwellige Linie scheint sogar etwas stärker absorbiert zu werden.

Die Beobachtungen sollen nun noch nach zwei Richtungen hin ergänzt und nachgeprüft werden; erstens soll die Absorption bei geringeren Stromstärken untersucht werden, wobei in der Grenze die zwei Intensitätskurven gleichförmig werden müssen; zweitens sollen durch Änderung des Sauerstoffzusatzes und des Wasserstoffdruckes nach der geringeren Seite hin die Bedingungen festgelegt werden, unter welchen bei gleicher Stromstärke die Absorption in unserem Rohre am stärksten ist.

Entsprechende Untersuchungen sind im Gange. Jedenfalls kann man sagen, daß eine Metastabilität des $2\,^2S$-Niveaus schon durch die obigen Resultate ausgeschlossen wird.

Es seien weiter für die drei Zustände $2\,^2S$, $2\,^2P_1$ und $2\,^2P_2$ die Anzahl der sich darin befindenden Atome bzw. n_0, n_1 und n_2 und die Einsteinschen Absorptionswahrscheinlichkeiten bzw. b_0, b_1 und b_2, so bedeutet die Gleichheit der Absorption, daß:

$$n_0 b_0 + n_1 b_1 = n_2 b_2.$$

Setzt man hierin $b_1 = b_2$, wie es die Summenregel verlangt, und $n_0 : n_1 : n_2 = 1 : 1 : 2$, entsprechend den statistischen Gewichten, so wird $b_0 = b_1$. Also sind die Absorptionswahrscheinlichkeiten angenähert gleich.

Über das Paulische Äquivalenzverbot.

Von **P. Jordan** und **E. Wigner** in Göttingen.

(Eingegangen am 26. Januar 1928)

Die Arbeit enthält eine Fortsetzung der kürzlich von einem der Verfasser vorgelegten Note „Zur Quantenmechanik der Gasentartung", deren Ergebnisse hier wesentlich erweitert werden. Es handelt sich darum, ein ideales oder nichtideales, dem Paulischen Äquivalenzverbot unterworfenes Gas zu beschreiben mit Begriffen, die keinen Bezug nehmen auf den abstrakten Koordinatenraum der Atomgesamtheit des Gases, sondern nur den gewöhnlichen dreidimensionalen Raum benutzen. Das wird ermöglicht durch die Darstellung des Gases vermittelst eines gequantelten dreidimensionalen Wellenfeldes, wobei die besonderen nichtkommutativen Multiplikationseigenschaften der Wellenamplitude gleichzeitig für die Existenz korpuskularer Gasatome und für die Gültigkeit des Paulischen Äquivalenzverbots verantwortlich sind. Die Einzelheiten der Theorie besitzen enge Analogien zu der entsprechenden Theorie für Einsteinsche ideale oder nichtideale Gase, wie sie von Dirac, Klein und Jordan ausgeführt wurde.

§ 1. Schon bei den ersten Untersuchungen zur systematischen Ausbildung der Matrizentheorie der Quantenmechanik ergaben sich Hinweise darauf, daß die bekannten Schwierigkeiten der Strahlungstheorie überwunden werden könnten, indem man nicht nur auf die materiellen Atome, sondern auch auf das Strahlungsfeld die quantenmechanischen Methoden anwendet*. In diesem Sinne sind durch mehrere Arbeiten** der letzten Zeit Fortschritte erzielt worden einerseits bezüglich einer quantenmechanischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes, andererseits bezüglich einer Formulierung der Quantenmechanik materieller Teilchen, welche die Wellendarstellung im abstrakten Koordinatenraum vermeidet zugunsten einer Darstellung durch quantenmechanische Wellen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume, und welche die Existenz materieller Teilchen in ähnlicher Weise zu erklären sucht, wie durch die Quantelung der elektromagnetischen Wellen die Existenz von Lichtquanten bzw. jeder durch die Annahme von Lichtquanten zu deutende physikalische Effekt erklärt wird.

Man verfährt bei dieser Beschreibung so, daß man diejenige, als q-Zahl aufzufassende Größe N_r, welche in korpuskulartheoretischer Um-

* M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 719, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 473, 1927 (im folgenden als A bezeichnet); P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **45**, 766, 1927 (im folgenden als B bezeichnet); P. Jordan und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

deutung die Anzahl von Atomen (etwa innerhalb eines Kastens) im r-ten Quantenzustande mißt, in zwei Faktoren

$$N_r = b_r^\dagger b_r \tag{1}$$

der Form

$$\left.\begin{aligned} b_r &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r^{1/2}, \\ b_r^\dagger &= N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} \end{aligned}\right| \tag{2}$$

zerlegt, wobei man fordert, daß N_r, Θ_r kanonisch konjugiert seien. Legt man nun als Definition kanonisch konjugierter Größen diejenige zugrunde, die von einem der Verfasser kürzlich vorgeschlagen wurde*, so erhält man die Möglichkeit, in dieser Form nicht nur die Einsteinsche Statistik darzustellen, bei der die Eigenwerte N_r' von N_r durch

$$N_r' = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{3}$$

gegeben sind, sondern auch die Paulische, bei der nur

$$N_r' = 0, 1 \tag{4}$$

in Frage kommt. Man erhält dann ferner sofort neben (2) weitere Gleichungen, und zwar im Einsteinschen Falle

$$\left.\begin{aligned} b_r &= (1 + N_r)^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r}, \\ b_r^\dagger &= e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} (1 + N_r)^{1/2}; \end{aligned}\right| \tag{5'}$$

aber statt dessen im Paulischen Falle:

$$\left.\begin{aligned} b_r &= (1 - N_r)^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r}, \\ b_r^\dagger &= e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} (1 - N_r)^{1/2}, \end{aligned}\right| \tag{5''}$$

wie in A gezeigt wurde.

Diese Formeln stützen bereits sehr die Überzeugung, daß diese Darstellungsweise des Paulischen Äquivalenzverbotes dem Wesen der Sache entspricht und in ihrer weiteren Verfolgung zu richtigen Ergebnissen führen wird. Die Formeln (5'), (5'') stehen nämlich in enger Beziehung einerseits zu den Problemen der stoßartigen Wechselwirkungen von Korpuskeln, und andererseits zu den Dichteschwankungen quantenmechanischer Gase.

* P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 1, 1927.

§ 2. Was zunächst die Wechselwirkungen betrifft, so mag es erlaubt sein, aus einer früheren Note folgendes zu wiederholen*: In einem abgeschlossenen Kasten mögen (endlich oder unendlich viele) Arten verschiedener Teilchen (materielle oder Lichtquanten) vorhanden sein. Die Dichte der l-ten Teilchenart pro Zelle im Phasenraum sei $n^{(l)}(E)$, wo E die zu den betrachteten Zellen gehörige Energie bedeutet. Die Gesamtzahlen $N^{(l)}$ [Integrale der $n^{(l)}(E)$ über den Phasenraum] seien beliebig vielen ($j = 1, 2, \ldots$) linearen Nebenbedingungen

$$\sum_l C_l^j N^{(l)} = C^j = \text{const} \tag{6}$$

unterworfen (Beispiele dazu a. a. O.), wo die C_l^j ganze positive oder negative Zahlen (oder Null) sind. Dann wird im statistischen Gleichgewicht

$$n^{(l)}(E) = \frac{1}{e^{\sum_j C_l^j a_j(T) + \frac{E}{kT}} \pm 1}, \tag{7}$$

wobei das positive oder negative Vorzeichen in ± 1 zu wählen ist, je nachdem, ob die l-te Teilchenart dem Pauliprinzip oder der Einsteinstatistik gehorcht.

Als Wechselwirkungsprozesse sind nun natürlich nur solche zuzulassen, bei denen die Forderungen (6) nicht verletzt werden. Eine bestimmte Form eines solchen Elementaraktes ist zu beschreiben durch Angabe der Indizes l und der Geschwindigkeiten der vor dem Elementarakt vorhandenen und der nach dem Prozeß vorhandenen mitwirkenden Teilchen. Es seien $n_1^+, n_2^+, \ldots, n_r^+$ die zugehörigen Dichten $n^{(l)}(E)$ für diejenigen vor dem Prozeß vorhandenen Teilchen, welche der Einsteinstatistik folgen; und $n_1^-, n_2^-, \ldots, n_s^-$ die $n^{(l)}(E)$ für die vor dem Prozeß vorhandenen mitwirkenden Teilchen Paulischer Art. Entsprechend sollen sich $m_1^+, m_2^+, \ldots, m_\varrho^+$; $m_1^-, m_2^-, \ldots, m_\sigma^-$ auf die nach dem Prozeß übriggebliebenen bzw. neu erzeugten Teilchen beziehen. Dann muß aus statistisch-thermodynamischen Gründen die Wahrscheinlichkeit des Elementarakts proportional mit

$$\begin{aligned} &n_1^+ n_2^+ \ldots n_r^+ n_1^- n_2^- \ldots n_s^- (1 + m_1^+)(1 + m_2^+) \ldots \\ &\ldots (1 + m_\varrho^+)(1 - m_1^-)(1 - m_2^-) \ldots (1 - m_\sigma^-) \end{aligned} \tag{8}$$

angenommen werden; die des inversen Elementarakts entsprechend proportional mit

$$m_1^+ \ldots m_\varrho^+ m_1^- \ldots m_\sigma^- (1 + n_1^+) \ldots (1 + n_r^+)(1 - n_1^-) \ldots (1 - n_s^-). \tag{9}$$

* P. Jordan, ZS. f. Phys. **41**, 711, 1927. Anmerkung nach Abschluß der Arbeit: Dieselben Formeln sind kürzlich von Bothe, ZS. f. Phys. **46**, 327, 1928, erneut erörtert worden.

Bezüglich der Faktoren $(1 - m_1^+)$ usw. bei den Einsteinschen Teilchen ist nun von Dirac bei der Untersuchung der Absorption und Emission von Licht durch Atome gezeigt worden, daß ihre Gestalt unmittelbar folgt aus der Gestalt der entsprechenden Faktoren in den Formeln (5'). Entsprechend wird die Form der Glieder $(1 - m_1^-)$ usw. in (8), (9) auf (5'') zurückzuführen sein.

Was andererseits die Schwankungserscheinungen anbetrifft, so ist in A darauf hingewiesen, daß das Schwankungsquadrat der Teilchendichte in einem Volumen, welches mit einem großen Volumen bezüglich der zu einem engen Frequenzintervall $\Delta\nu$ gehörigen Wellen kommuniziert, nach den bekannten Einsteinschen Formeln einen Wert proportional zu

$$n_r(1 + n_r) \tag{10'}$$

besitzt. (Für klassische Wellen wäre es proportional n_r^2). Die von Pauli berechnete analoge Größe bei einem Fermischen Gase ist aber proportional

$$n_r(1 - n_r); \tag{10''}$$

und in (10'), (10'') zeigt sich der Unterschied vom Einsteinschen und Paulischen Gase wieder in derselben Form wie in (5'), (5'').

Von dem Einsteinschen Gas bzw. dem Boseschen Wellenfeld besitzt man auf Grund der Arbeiten, die auf S. 631 genannt wurden, bereits eine weitgehende Kenntnis. Wir beschäftigen uns im folgenden damit, in ähnlicher Weise die in A begründete Theorie des Pauligases zu vertiefen.

§ 3. Wir wiederholen hier der Deutlichkeit halber einige in A gebrachte Formeln. Die Größen b_r, $b_r^\dagger$, N_r, Θ_r sind darstellbar durch die Matrizen

$$\left.\begin{aligned} b_r &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_r; \quad b_r^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r; \\ N_r &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_r; \quad \Theta_r = \frac{h}{4}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Hierbei ist jeweils

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix}_r \tag{12}$$

eine Matrix, deren Zeilen und Spalten bezeichnet werden durch eine Reihe von Indizes, deren jeder den Wert 0 oder 1 haben kann; und zwar ist (12) eine Diagonalmatrix in bezug auf den ersten bis $(r-1)$-ten Index und in bezug auf den $(r+1)$-ten und die folgenden Indizes.

Neben den schon in § 1 besprochenen Gleichungen gelten die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} b_r^\dagger b_r &= N_r; \quad b_r b_r^\dagger = 1 - N_r; \\ N_r^2 &= N_r; \quad (b_r^\dagger)^2 = (b_r)^2 = 0; \\ e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} &= i\,\frac{4}{h}\,\Theta_r. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Man kann alle diese Größen ausdrücken durch drei Größen $k_1^{(r)}$, $k_2^{(r)}$, $k_3^{(r)}$, die den Multiplikationsregeln der Quaternionen folgen:

$$\left.\begin{aligned} k_1^{(r)} k_2^{(r)} &= -\,k_2^{(r)} k_1^{(r)} = k_3^{(r)}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ (k_1^{(r)})^2 &= (k_2^{(r)})^2 = (k_3^{(r)})^2 = -1, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei durch die Punkte die beiden aus der angeschriebenen Gleichung durch zyklische Permutation der 1, 2, 3 hervorgehenden Gleichungen angedeutet sein sollen.

Nämlich:

$$\left.\begin{aligned} b_r &= -\,\frac{i\,k_3^{(r)} + k_2^{(r)}}{2}, \quad b_r^\dagger = -\,\frac{i\,k_3^{(r)} - k_2^{(r)}}{2}; \\ N_r &= -\,\frac{i\,k_1^{(r)} - 1}{2}; \quad \Theta_r = -\,\frac{h}{4}\,i\,k_2^{(r)}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Quaternionen $k_1^{(r)}$, $k_2^{(r)}$, $k_3^{(r)}$ werden dabei selbst dargestellt durch die Matrizen

$$k_1^{(r)} = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}_r; \quad k_2^{(r)} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}_r; \quad k_3^{(r)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_r. \tag{16}$$

§ 4. Ebenso wie in B für die Bosesche Statistik ausgeführt wurde kann man auch bei der Fermischen Statistik die Heisenberg-Diracschen Determinantenformeln für die Herleitung der antisymmetrischen Schrödingerschen Eigenfunktionen des Gesamtsystems aus denen eines Einzelatoms übertragen auf beliebige Wahrscheinlichkeitsamplituden. Eine solche Amplitude sei für ein Einzelatom gegeben durch

$$\Phi_{ap}^{\beta q} = \Phi_{ap}(\beta', q'). \tag{17}$$

Um die Vorzeichen der aus ihr zu bildenden Determinanten eindeutig zu machen, legen wir für die Eigenwerte β' von β in beliebiger, aber ein für allemal bestimmter Weise eine Reihenfolge fest. Wir bezeichnen die so definierte Anordnung für zwei spezielle Eigenwerte β', β'' von β durch $\beta' < \beta''$ bzw. $\beta'' < \beta'$, ohne jedoch mit dem Zeichen $<$ notwendig die Bedeutung „kleiner als“ zu verbinden. Genau so verfahren wir mit den Eigenwerten q' von q und allgemein mit den Eigenwerten Q' jeder

meßbaren Größe Q beim Einzelatom. Danach kann man jeder Amplitude (17) für das Einzelatom in eindeutiger Weise eine antisymmetrische Amplitude $\psi^{\beta q}_{\alpha p}$ für ein System von N energetisch ungekoppelten Teilchen zuordnen. Wir schreiben

$$\psi^{\beta q}_{\alpha p} = \psi_{\alpha p}(\beta^{(1)}, \beta^{(2)}, \ldots, \beta^{(N)};\ q^{(1)}, q^{(2)}, \ldots, q^{(N)}), \tag{18}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \beta^{(1)} < \beta^{(2)} < \cdots < \beta^{(N)}, \\ q^{(1)} < q^{(2)} < \cdots < q^{(N)} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

sein soll; und dann:

$$\psi^{\beta q}_{\alpha p} = \frac{1}{N!} \sum_{(n)} \varepsilon_n \prod_{k=1}^{N} \Phi_{\alpha p}(\beta^{(k)}, q^{(n_k)}), \tag{20}$$

wo die Summe über alle $N!$ Permutationen $n_1, n_2, \ldots, n_N$ der Zahlen 1, 2, ..., N zu erstrecken ist, während ε_n gleich $+1$ ist für gerade Permutationen und -1 für ungerade.

Nach (20) verschwindet $\psi^{\beta q}_{\alpha p}$, sobald zwei der Größen $\beta^{(k)}$ einander gleich werden. Das heißt physikalisch: Es kommt nicht vor, daß irgend eine nichtentartete Größe β bei zwei verschiedenen Teilchen des Systems gleichzeitig denselben Wert annimmt. Wählen wir für β insbesondere das System der Quantenzahlen, so gibt dieser Satz das Paulische Äquivalenzverbot in seiner ursprünglichen Fassung. Wir wollen im folgenden das gleichzeitige Bestehen dieses Satzes für alle Größen β als den eigentlichen Inhalt des Paulischen Äquivalenzverbots betrachten.

Wir beschäftigen uns übrigens im folgenden vorwiegend mit dem Falle, daß jede Größe β am Einzelatom nur endlich viele, sagen wir K, Eigenwerte hat. Nur gelegentlich werden wir näher hinweisen auf den Grenzübergang $K \to \infty$, der im allgemeinen keinerlei Schwierigkeit macht. Wir wollen die K Eigenwerte jeder Größe β numerieren mit $\beta'_1, \beta'_2, \ldots, \beta'_K$, und zwar so, daß die oben vorausgesetzte Anordnung der Eigenwerte gerade die Form

$$\beta'_1 < \beta'_1 < \cdots < \beta'_K \tag{21}$$

gewinnt.

§ 5. Die in solcher Weise definierten antisymmetrischen Amplituden sind nun in eindeutiger Weise darstellbar als Funktion von Argumenten

$$N'(\beta');\quad N'(q') \tag{22}$$

mit folgender Bedeutung: $N'(\beta')$ ist die Anzahl von Atomen, bei denen β den Wert β' hat; ist also β' ein diskreter Eigenwert, so ist nach dem allgemeinen Paulischen Äquivalenzverbot

$$N'(\beta') = 0 \text{ oder } 1. \tag{23}$$

Liegt dagegen β' in einem kontinuierlichen Eigenwertgebiet, so haben wir zu schreiben:

$$N'(\beta') = \sum_{k=1}^{N'} \delta(\beta' - \beta'_k), \tag{24}$$

wenn insgesamt N' Teilchen vorhanden sind; das Integral von $N'(\beta')$ über ein Teilstück des Eigenwertgebietes ist dann die Anzahl der Atome, bei denen die Werte von β in dieses Teilstück fallen.

Wir begnügen uns aber nicht mit der rein mathematischen Einführung der neuen Größen $N'(\beta')$, $N'(q')$, sondern gehen zu einer neuen physikalischen Theorie über, indem wir annehmen, das Gesamtgas sei ein System, das durch ein kanonisches System von q-Zahlgrößen

$$N(\beta'); \quad \Theta(\beta') \tag{25}$$

beschrieben werden kann, wobei die $N'(\beta')$ gerade die Eigenwerte von $N(\beta')$ darstellen. Dann sind die $N(\beta')$, $\Theta(\beta')$ in der in § 3 erläuterten Weise durch Matrizen darzustellen; den verschiedenen Eigenwerten β' entsprechen die verschiedenen Werte der in § 3 gebrauchten Indizes r, s. Insbesondere gilt für diskretes β' die Gleichung

$$N(\beta') \cdot [1 - N(\beta')] = 0, \tag{26}$$

für nicht diskretes β' kann man statt dessen schreiben:

$$N(\beta') \cdot [\delta(\beta' - \beta'') - N(\beta'')] = \begin{cases} N(\beta')\, N(\beta'') & \text{für} \quad \beta' \neq \beta'', \\ 0 & \text{für} \quad \beta' = \beta''. \end{cases} \tag{27}$$

Während nun die q-Zahlen $N(\beta')$ durch ihre physikalische Bedeutung völlig definiert sind, ist dasselbe natürlich nicht der Fall für die $\Theta(\beta')$, wenn wir von ihnen nur verlangen, daß sie kanonisch konjugiert zu den $N(\beta')$ seien. Man muß diese Nichteindeutigkeit natürlich beseitigen bzw. beschränken, wenn man eindeutige Relationen zwischen den Größen $N(\beta')$, $\Theta(\beta')$ und $N(q')$, $\Theta(q')$ erhalten will. Wir werden nun im weiteren Verlauf unserer Betrachtungen sehen: Man kann, nachdem für jede Größe β, q usw. in der oben besprochenen Weise eine Reihenfolge der Eigenwerte β' und q' usw. festgelegt ist, ein gewisses System von konjugierten Phasen $\Theta(\beta')$, $\Theta(q')$ usw. zu den $N(\beta')$, $N(q')$ usw. bestimmen derart, daß einfache und eindeutige Relationen zwischen den verschiedenen kanonischen Systemen $N(\beta')$, $\Theta(\beta')$; $N(q')$, $\Theta(q')$ usw. entstehen. Man hat dabei aber noch verschiedene Möglichkeiten für die Definition der $\Theta(\beta')$ zu den $N(\beta')$, und diese verschiedenen Möglichkeiten können eindeutig zugeordnet werden den verschiedenen konjugierten Impulsen α zu β. Wir bezeichnen

deshalb die q-Zahlgrößen, deren Theorie wir im folgenden entwickeln wollen, endgültig mit

$$N(\beta'); \quad \Theta_\alpha(\beta') \tag{28}$$

bzw.

$$N(q'); \quad \Theta_p(q') \text{ usf.} \tag{29}$$

Die gebildeten Verhältnisse besitzen offenbar die denkbar größte Analogie zu den in B erörterten Verhältnissen im Boseschen Falle, soweit man überhaupt angesichts der tiefgehenden Verschiedenheit beider Fälle eine Analogie erwarten kann.

§ 6. Die zwei K Größen

$$N(\beta'), \quad \Theta_\alpha(\beta')$$

müssen als q-Zahlen gewisse Funktionen der q-Zahlen

$$N(q'), \quad \Theta_p(q')$$

sein; dieser funktionale Zusammenhang soll jetzt besprochen werden. Im Bose-Einsteinschen Falle galt einfach

$$\left.\begin{aligned} b_\alpha(\beta') &= \sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\, b_p(q'), \\ b_\alpha^\dagger(\beta') &= \sum_{q'} b_p^\dagger(q')\, \Phi_{p\alpha}(q', \beta'); \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

aber diese Formeln gelten nicht für das Paulische Gas. Statt dessen gelten Formeln

$$\left.\begin{aligned} a_\alpha(\beta') &= \sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\, a_p(q'), \\ a_\alpha^\dagger(\beta') &= \sum_{q'} a_p^\dagger(q')\, \Phi_{p\alpha}(q', \beta'), \end{aligned}\right\} \tag{30a}$$

wenn wir die Größen a, $a^\dagger$ durch

$$\left.\begin{aligned} a_p(q') &= v(q') \cdot b_p(q'), \\ a_p^\dagger(q') &= b_p^\dagger(q') \cdot v(q'); \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

$$v(q') = \prod_{q'' \leqq q'} \{1 - 2N(q'')\} \tag{32}$$

definieren. Hier ist also $v(q')$ das Produkt der Größen $1 - 2N(q'')$ für $q'' = q'$ und alle vor q' kommenden q''. Es ist also $v(q')$ eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente sämtlich gleich $+1$ oder -1 sind; und es wird

$$[v(q')]^2 = 1. \tag{33}$$

Der vollständige mathematische Beweis für die Richtigkeit dieser Formeln (30a) wird sich in den §§ 8 und 9 ergeben. Hier wollen wir lediglich die Multiplikationseigenschaften der Größen a, $a^\dagger$ untersuchen

und die Invarianz dieser Multiplikationseigenschaften gegen Transformationen (30a) nachweisen.

Zunächst wird

$$\left.\begin{aligned} b_p(q') \cdot v(q'') &= \begin{cases} -v(q'') \cdot b(q') & \text{für } q' \leqq q'', \\ v(q'') \cdot b(q') & \text{für } q' > q''; \end{cases} \\ b_p^\dagger(q') \cdot v(q'') &= \begin{cases} -v(q'') \cdot b^\dagger(q') & \text{für } q' \leqq q'', \\ v(q'') \cdot b^\dagger(q') & \text{für } q' > q''. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Der Beweis ergibt sich leicht daraus, daß z. B.

$$\begin{aligned} b_p^\dagger(q') \cdot \{1 - 2N(q')\} &= N(q') e^{\frac{2\pi i}{h} \Theta_p(q')} \{1 - 2N(q')\} \\ &= -\{1 - 2N(q')\} b_p^\dagger(q') \end{aligned} \tag{35}$$

wird. Dann wird weiter

$$\left.\begin{aligned} a_p(q') a_p(q'') &= -a_p(q'') a_p(q'), \\ a_p^\dagger(q') a_p^\dagger(q'') &= -a_p^\dagger(q'') a_p^\dagger(q'). \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Man beweist z. B.

$$\begin{aligned} a_p(q') a_p(q'') &= v(q') b_p(q') v(q'') b_p(q'') \\ &= \begin{cases} -v(q') v(q'') b_p(q') b_p(q'') & \text{für } q' \leqq q'', \\ v(q') v(q'') b_p(q') b_p(q'') & \text{für } q' > q''; \end{cases} \end{aligned} \tag{37}$$

nun ist aber insbesondere für $q' = q''$:

$$b_p(q') b_p(q'') = [b_p(q')]^2 = 0, \tag{38}$$

also auch

$$[a_p(q')]^2 = 0, \tag{39}$$

womit für $q' = q''$ die Formel (36) schon bewiesen ist. Man sieht danach aus (37), daß das Produkt (36) in der Tat antisymmetrisch in q', q'' ist.

Ferner gilt

$$a_p^\dagger(q') a_p(q'') + a_p(q'') a_p^\dagger(q') = \delta(q' - q''). \tag{40}$$

Denn es wird der links stehende Ausdruck gleich

$$\left.\begin{aligned} &b_p^\dagger(q') v(q') v(q'') b_p(q'') + v(q'') b_p(q'') b_p^\dagger(q') v(q') \\ &= \begin{cases} v(q') v(q'') b_p^\dagger(q') b_p(q'') - v(q'') v(q') b_p(q'') b_p^\dagger(q') & \text{für } q' < q''; \\ v(q') v(q'') b_p^\dagger(q') b_p(q'') + v(q'') v(q') b_p(q'') b_p^\dagger(q') & \text{für } q' = q''; \\ -v(q') v(q'') b_p^\dagger(q') b_p(q'') + v(q'') v(q') b_p(q'') b_p^\dagger(q') & \text{für } q' > q''; \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

also verschwindet er in der Tat für $q' \neq q''$ und wird für $q' = q''$ gleich

$$[v(q')]^2 \cdot [b_p^\dagger(q') b_p(q') + b_p(q') b_p^\dagger(q')] = 1. \tag{42}$$

Nunmehr zeigen wir, daß die Gleichungen (36) und (40) wirklich invariant sind gegen Transformationen (30a). Es ergibt sich

$$a_\alpha(\beta')\,a_\alpha(\beta'') + a_\alpha(\beta'')\,a_\alpha(\beta')$$
$$= \sum_{q'\,q''} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\,\Phi_{\alpha p}(\beta'', q'')\cdot\{a_p(q')\,a_p(q'') + a_p(q'')\,a_p(q')\} = 0; \quad (43)$$

$$a^\dagger_\alpha(\beta')\,a_\alpha(\beta'') + a_\alpha(\beta'')\,a^\dagger_\alpha(\beta')$$
$$= \sum_{q'\,q''} \Phi_{p\alpha}(q', \beta')\,\Phi_{\alpha p}(\beta'', q'')\cdot\{a^\dagger_p(q')\,a_p(q'') + a_p(q'')\,a^\dagger_p(q')\} = \delta(\beta' - \beta''). \quad (44)$$

Während also die Größen b, $b^\dagger$ im Paulischen Falle ebenso wie im Einsteinschen Falle die Eigenschaft haben, daß $b(\beta')$ mit $b(\beta'')$ und $b^\dagger(\beta')$ für $\beta'' \neq \beta'$ vertauschbar ist, kommt den a, $a^\dagger$ diese Eigenschaft nicht mehr zu. Trotzdem besitzen die a, $a^\dagger$ des Fermischen Gases in gewisser Hinsicht eine engere Analogie zu den b, $b^\dagger$ des Einsteingases, als die b, $b^\dagger$ des Pauligases selbst; man sieht das besonders deutlich durch die Gegenüberstellung:

Bose-Einstein	Pauli
$b_\alpha(\beta')\,b_\alpha(\beta'') - b_\alpha(\beta'')\,b_\alpha(\beta') = 0;$	$a_\alpha(\beta')\,a_\alpha(\beta'') + a_\alpha(\beta'')\,a_\alpha(\beta') = 0;$
$b^\dagger_\alpha(\beta')\,b_\alpha(\beta'') - b_\alpha(\beta'')\,b^\dagger_\alpha(\beta') = \delta(\beta' - \beta'');$	$a^\dagger_\alpha(\beta')\,a_\alpha(\beta'') + a_\alpha(\beta'')\,a^\dagger_\alpha(\beta') = \delta(\beta' - \beta'');$
$b^\dagger_\alpha(\beta')\,b_\alpha(\beta') = N(\beta');$	$a^\dagger_\alpha(\beta')\,a_\alpha(\beta') = N(\beta');$
$b_\alpha(\beta') = \sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\,b_p(q');$	$a_\alpha(\beta') = \sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\,a_p(q').$

Wir haben diese Gleichungen abgeleitet, indem wir das Paulische Äquivalenzverbot von vornherein zugrunde legten. Es zeigt sich aber, daß umgekehrt diese Multiplikationseigenschaften der a, $a^\dagger$ bereits die möglichen Eigenwerte der $N(\beta')$ bestimmen und die Vertauschbarkeit (gleichzeitige Beobachtbarkeit) von $N(\beta')$ und $N(\beta'')$ nach sich ziehen. Infolgedessen können wir sagen, daß die Existenz korpuskularer Teilchen und die Gültigkeit des Paulischen Prinzips als eine Folgerung aus den quantenmechanischen Multiplikationseigenschaften der de Broglieschen Wellenamplituden aufgefaßt werden dürfen, da in den beiden Gleichungen

$$N(\beta')\,N(\beta'') - N(\beta'')\,N(\beta') = 0, \quad (45)$$

$$N'(\beta') = 0 \text{ oder } 1 \quad (46)$$

diese Tatsachen vollständig ausgedrückt sind. Die Gleichung (45) folgt sofort. Der Beweis, daß auch (46) aus den Multiplikationsregeln der $a(\beta')$, $a^\dagger(\beta')$ folgt, ergibt sich folgendermaßen:

Auf Grund von

$$a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta') + a_\alpha(\beta')\,a_\alpha^\dagger(\beta') = 1 \tag{47}$$

gilt wegen

$$[a_\alpha(\beta')]^2 = 0$$

die Gleichung

$$a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta')\,a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta')$$
$$= a_\alpha^\dagger(\beta')\,.\,[1 - a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta')]\,.\,a_\alpha(\beta') = a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta'); \tag{48}$$

also wird

$$N(\beta')\,.\,[1 - N(\beta')] = a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta')\,.\,[1 - a_\alpha^\dagger(\beta')\,a_\alpha(\beta')] = 0. \tag{49}$$

Es sei noch betont: Da $v(\beta')$ aus den $N(\beta'')$ allein zu bilden ist (nachdem eine Reihenfolge der Eigenwerte festgelegt wurde), so kann man vermittelst

$$\left.\begin{aligned} b_\alpha(\beta') &= v(\beta')\,a_\alpha(\beta'), \\ b_\alpha^\dagger(\beta') &= a_\alpha^\dagger(\beta')\,v(\beta') \end{aligned}\right| \tag{50}$$

die b, $b^\dagger$ eindeutig durch die a, $a^\dagger$ definieren. Man kann also in der Tat die a, $a^\dagger$ als die ursprünglichen Größen der Theorie und alle anderen Größen als Funktionen der a, $a^\dagger$ betrachten.

Endlich sei hervorgehoben, daß die Gesamtzahl N der vorhandenen Teilchen gegenüber den betrachteten Transformationen invariant bleibt:

$$N = \sum_{\beta'} N(\beta') = \sum_{q'} N(q'). \tag{51}$$

Diese Invarianz ist offenbar nur ein anderer Ausdruck dafür, daß (30a) eine unitäre Transformation ist.

Zusatz bei der Korrektur. Es zeigt sich durch eine genauere Betrachtung, die im Anhang mitgeteilt wird, daß die Multiplikationsregeln der a, $a^\dagger$ nicht nur die Eigenwerte der $N(\beta')$ schon bestimmen, sondern überhaupt die Matrizen a, $a^\dagger$ bis auf eine kanonische Transformation der Matrizendarstellung festlegen.

§ 7. Für ein eindimensionales Kontinuum mit der Schwingungsgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}; \qquad \psi = \psi(x, t) \tag{52}$$

und der Randbedingung

$$\psi(0, t) = \psi(l, t) = 0 \tag{53}$$

war in A versuchsweise die räumliche Teilchendichte der Wellenkorpuskeln definiert durch

$$N(x) = \psi^\dagger \psi, \tag{54}$$

$$\psi = \sum_{r=1}^{\infty} b_r \sin r \frac{\pi}{l} x, \tag{55}$$

wo $N_r = b_r^\dagger b_r$ die Anzahl von Teilchen im r-ten Quantenzustand der Translation bedeutet.

Wir haben jetzt (55) zu korrigieren, indem wir die b_r durch entsprechende a_r ersetzen:

$$\psi = \sum_{r=1}^{\infty} a_r \sin r \frac{\pi}{l} x. \tag{56}$$

Die in A durchgeführte Berechnung der Dichteschwankungen kann aber sofort von (55) auf (56) übertragen werden und zeigt dann, daß (56), wie es sein muß, wirklich die richtige Formel liefert. Es wurde nämlich aus (55) erhalten, daß der fragliche quadratische Mittelwert $\overline{\Delta^2}$ proportional sei mit

$$\overline{b_r^\dagger b_r} \cdot \overline{b_r b_r^\dagger} = \overline{N_r} \cdot \overline{(1 - N_r)}, \tag{57}$$

wo die Querstriche die Mittelung über ein infinitesimales Frequenzgebiet im Anschluß an die Frequenz ν_r bedeuten, so daß sich die in § 2 erwähnte Formel

$$\overline{\Delta^2} = \text{const} \cdot n_r (1 - n_r) \tag{58}$$

ergibt. Rechnet man nun entsprechend mit (56), so wird $\overline{\Delta^2}$ proportional mit

$$\overline{a_r^\dagger a_r} \cdot \overline{a_r a_r^\dagger} = \overline{N_r} \cdot \overline{(1 - N_r)}, \tag{59}$$

d. h. das Endergebnis bleibt ungeändert.

§ 8. Wir wollen nun den in § 6 angekündigten vollständigen Beweis für die Äquivalenz der Formeln (30 a) mit den Formeln der gewöhnlichen Darstellung im mehrdimensionalen Koordinatenraum antreten. Wir müssen uns in diesem Koordinatenraum auf solche Größen (Operatoren) beschränken, die symmetrisch in den gleichen Teilchen sind; außerdem aber beschränken wir uns in diesem Paragraphen auf Größen, die aus einer Summe bestehen, wo in jedem Summand nur ein Elektron vorkommt. Von dieser Art ist die Energie eines idealen Gases. Diese Operatoren haben also die Gestalt

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_N, \tag{60}$$

wo die V_i immer dieselbe Größe darstellen, nur an verschiedenen (am 1-, 2-, ..., N-ten) Teilchen gemessen.

Unsere Wellenfunktion dagegen wird [§ 5, Gleichung (22), (23)] von den $N'(\beta'_k)$ abhängen. Dies erscheint in der Tat vom Standpunkt der Quantenmechanik als der naturgemäße Ansatz, da ja ein „maximaler Versuch" — wegen der Gleichheit der Teilchen — immer nur bestimmen kann, wie viele Teilchen im Zustand $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_K$ sind, während die Frage, in welchem Zustand ein bestimmtes Elektron ist, nicht entschieden werden kann. Im Sinne des Paulischen Äquivalenzverbotes haben wir in (23) den Wertbereich der $N'(\beta'_k)$ auf 0,1 beschränkt.

Wir nehmen nun noch, wie in § 4 bereits betont, der Einfachheit halber an (was in Wahrheit niemals erfüllt ist), daß ein Elektron nur endlich viele (sagen wir K) Zustände annehmen kann, die wir also mit $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_K$ bezeichnen. Dann hat die im folgenden einzuführende Wellenfunktion $\Psi(N'(\beta'_1), N'(\beta'_2), \ldots, N'(\beta'_K))$ gerade K Argumente und ist für 2^K Wertsysteme der Argumente definiert. Der Grenzübergang $K \to \infty$ scheint keine wesentlichen Schwierigkeiten zu bieten.

Die nun folgenden Betrachtungen lassen sich am einfachsten ausführen, wenn man den Zustand eines einzelnen Elektrons im mehrdimensionalen Koordinatenraum mit einer Wellenfunktion beschreibt, deren Argument β' ist. Das bedeutet, daß beim Einzelelektron die Messung eben die Bestimmung der Größe β ist, deren Wertbereich also K Zahlen $\beta'_1, \beta'_2, \ldots, \beta'_K$ umfaßt.

Haben wir nun im mehrdimensionalen Koordinatenraum eine antisymmetrische Wellenfunktion von N' Elektronen

$$\psi(\beta'^1, \beta'^2, \ldots, \beta'^{N'}), \tag{61}$$

so bestimmen wir, daß wir diesen Zustand fortan in unserem neuen N-Raume durch die Wellenfunktion $\Psi(N'(\beta'_1), N'(\beta'_2), \ldots, N'(\beta'_K))$ beschreiben wollen. Dabei sei

$$\Psi(N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K)) = \frac{1}{\sqrt{N'!}}\psi(\beta'^1, \ldots, \beta'^{N'}). \tag{62}$$

Diese Gleichung ist so zu verstehen, daß Ψ überall 0 ist, wo nicht genau N von den $K (K > N)$ Zahlen $N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K)$ gleich 1, die übrigen gleich 0 sind. Um den Wert an diesen Stellen zu bestimmen, setzt man rechts für die $\beta'^1, \beta'^2, \ldots, \beta'^{N'}$ jene Werte ein, für die eben $N'(\beta'_i) = 1$ ist, und zwar für β'^1 den (im Sinne der in § 4 getroffenen Anordnung) ersten, für β'^2 den folgenden, ..., für $\beta'^{N'}$ den letzten.

Wir wollen an dieser Zuordnung einer Funktion

$$\Psi(N'(\beta'_1), N'(\beta'_2), \ldots, N'(\beta'_K))$$

im neuen N-Raume zu einer Funktion

$$\psi(\beta'^1, \beta'^2, \ldots, \beta'^{N'})$$

im mehrdimensionalen Koordinatenraume im folgenden immer (also auch, wenn ψ keine Wellenfunktion ist) festhalten. Es ist zu beachten, daß es für das Vorzeichen von Ψ wichtig ist, in ψ die $\beta'_1, \beta'_2, \ldots, \beta'_K$ in der einmal festgesetzten Reihenfolge

$$(\beta'_1 < \beta'_2 < \cdots < \beta'_K)$$

einzusetzen, da nur dadurch das Vorzeichen von Ψ eindeutig geregelt wird; und nur hierdurch ist die Zuordnung einer eindeutigen Funktion Ψ zu der Funktion ψ möglich.

Umgekehrt wird aber auch ψ durch Ψ eindeutig bestimmt*: an den Stellen, für welche $\beta'^1 < \cdots < \beta'^{N'}$ gilt, durch (62), überall sonst durch die Forderung der Antisymmetrie.

Die einzelnen Teile (z. B. V_l) des Operators V [Gleichung (60)] im mehrdimensionalen Koordinatenraum sind im wesentlichen hermiteische Matrizen von K Zeilen und K Spalten. In der ν-ten Zeile und μ-ten Spalte stehe $H_{\nu\mu}$. Dann ist der ganze Operator V mit der Matrix

$$H_{\nu_1 \nu_2 \ldots \nu_{N'};\, \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_{N'}} = H_{\nu_1 \mu_1} \delta_{\nu_2 \mu_2} \delta_{\nu_3 \mu_3} \cdots \delta_{\nu_{N'} \mu_{N'}}$$
$$+ \delta_{\nu_1 \mu_1} H_{\nu_2 \mu_2} \delta_{\nu_3 \mu_3} \cdots \delta_{\nu_{N'} \mu_{N'}} + \cdots + \delta_{\nu_1 \mu_1} \delta_{\nu_2 \mu_2} \delta_{\nu_3 \mu_3} \cdots H_{\nu_{N'} \mu_{N'}} \quad (63)$$

identisch. Wir schreiben zur Abkürzung

$$V \psi(\beta'^1 \ldots \beta'^{N'}) = \bar{\psi}(\beta'^1 \ldots \beta'^{N'}), \quad (64)$$

dann ist also

$$\bar{\psi}(\beta'_{\nu_1} \cdots \beta'_{\nu_{N'}}) = \sum_{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_{N'} = 1}^{K} H_{\nu_1 \ldots \nu_{N'};\, \mu_1 \ldots \mu_{N'}} \psi(\beta'_{\mu_1} \cdots \beta'_{\mu_{N'}}). \quad (65)$$

Aus diesem $\bar{\psi}(\beta'^1, \beta'^2, \ldots, \beta'^{N'})$ bilden wir — genau wie in (62) — ein $\bar{\Psi}(N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K))$ durch

$$\bar{\Psi}(N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K)) = \bar{\psi}(\beta'^1, \ldots, \beta'^{N'}) \frac{1}{\sqrt{N'!}}. \quad (62\,a)$$

Wir behaupten nun, daß

$$\bar{\Psi}(N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K)) = \Omega \Psi(N'(\beta'_1), \ldots, N'(\beta'_K)), \quad (66)$$

wo der Operator Ω

$$\Omega = \sum_{\varkappa, \lambda = 1}^{K} H_{\varkappa\lambda} a^\dagger_\varkappa a_\lambda \quad (66\,a)$$

ist, mit den a aus (31).

---

* Wir setzen voraus, daß Ψ wieder überall verschwindet, wo nicht

$$N'(\beta'_1) + \cdots + N'(\beta'_K) = N'$$

ist.

Gleichung (65) ist zunächst sicher richtig an allen Stellen (für alle Wertsysteme der Argumente), wo die Anzahl der 1 im Argumentsystem von $\overline{\Psi}$ nicht eben gleich N' ist. Dann verschwindet nämlich die linke Seite wegen (62), (62a), und auch auf der rechten Seite stehen lauter Nullen, da $a_\varkappa^\dagger a_\lambda$ die Anzahl der 1 nicht ändert.

An den Stellen aber, wo etwa die

$$N'(\beta'_{i_1}),\ N'(\beta'_{i_2}),\ \ldots,\ N'(\beta'_{i_{N'}})$$

(also genau N') gleich 1 sind, ist $\sqrt{N'!}\ \overline{\Psi}$ gleich

$$\overline{\psi}(\beta'_{i_1},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}),$$

also gleich

$$\sum_{\mu_1 \ldots \mu_{N'}=1}^{K} H_{i_1 \ldots i_{N'};\, \mu_1 \ldots \mu_{N'}}\, \psi(\beta'_{\mu_1},\ \ldots,\ \beta'_{\mu_{N'}})$$

$$= \sum_{\mu_1=1}^{K} H_{i_1 \mu_1}\, \psi(\beta'_{\mu_1},\ \beta'_{i_2},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}) + \sum_{\mu_2=1}^{K} H_{i_2 \mu_2}\, \psi(\beta'_{i_1},\ \beta'_{\mu_2},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}) +$$

$$\ldots + \sum_{\mu_{N'}=1}^{K} H_{i_{N'} \mu_{N'}}\, \psi(\beta'_{i_1},\ \beta'_{i_2},\ \ldots,\ \beta'_{\mu_{N'}})$$

$$= \sum_{r=1}^{N'} \sum_{\mu=1}^{K} H_{i_r \mu}\, \psi(\beta'_{i_1},\ \beta'_{i_2},\ \ldots,\ \beta'_{i_{r-1}},\ \beta'_{\mu},\ \beta'_{i_{r+1}},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}), \quad (67)$$

das zweite ersieht man aus (63). Unsere Absicht ist nun, die rechte Seite von (67) durch die Ψ auszudrücken. Zu diesem Zwecke bemerken wir, daß in (67) rechts die β'_i schon in der richtigen Reihenfolge stehen, nur das jeweils auftretende β'_μ ist an der falschen Stelle. Ist etwa*

$$\beta'_{i_{s-1}} < \beta'_\mu \leqq \beta'_{i_s},$$

so können wir die Reihenfolge der β' zur richtigen machen, indem wir β'_μ über die zwischenliegenden β'_i von der Stelle zwischen $\beta'_{i_{r-1}}$ und $\beta'_{i_{r+1}}$ an die Stelle zwischen $\beta'_{i_{s-1}}$ und β'_{i_s} verschieben. Dabei multipliziert sich die antisymmetrische Funktion ψ mit $(-1)^z$, wo z die Anzahl der zwischen den beiden angegebenen Stellen stehenden β_i ist.

Wir können (67) also auch schreiben

$$\overline{\psi}(\beta'_{i_1},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}) = \sum_{r=1}^{N} \sum_{\mu=1}^{K} \pm H_{i_r \mu}\, \psi(\beta'_{i_1},\ \ldots,\ \beta'_{\mu},\ \ldots,\ \beta'_{i_{N'}}), \quad (67a)$$

* Das Gleichheitszeichen kommt nicht in Frage, da dann das entsprechende ψ doch verschwindet.

wo natürlich noch das Vorzeichen $\pm$ von r und μ abhängt, aber schon

$$\beta'_{i_1} < \cdots < \beta'_\mu < \cdots < \beta'_N,$$

gilt. Wenn wir (62) beachten, können wir dies auch*

$$\overline{\Psi}(x_1 \ldots x_K) = \sum_{x_j=1} \sum_{x_l=0} \pm H_{jl}\, \Psi(x_1, \ldots, x_{j-1}, 0, x_{j+1}, \ldots, x_{l-1}, 1, x_l, \ldots, x_K) + \sum_{x_j=1} H_{jj}\, \Psi(x_1, \ldots, x_K) \tag{68}$$

schreiben, wie man leicht überlegt. In den Summanden nämlich, in (67a), wo $i_r \neq \mu$ ist [erstes Glied in (68)], sind dieselben Argumente vorhanden wie an der linken Seite, es fehlt nur β'_{i_r}, was links vorhanden war ($x_j = 1$), dagegen ist β'_μ hinzugekommen, und wir können annehmen, daß es nicht da war ($x_l = 0$), da sonst ψ doch verschwinden würde. Ist $i_r = \mu$ [zweites Glied in (68)], so sind rechts in ψ dieselben Argumente wie links.

Das Vorzeichen in (68) bestimmt sich offenbar dadurch, daß man $+$ oder $-$ setzt, je nachdem zwischen der ausgeschriebenen 0 und 1 eine gerade oder ungerade Anzahl von 1 steht. (Über ebenso viele β'_i mußte man das entsprechende β'_μ hinüberschieben.) Dies ist aber die Anzahl der 1, die links von x_l stehen, vermindert um die Anzahl der 1, die links von x_j stehen.

Obwohl jetzt die Richtigkeit der vorangehenden Formeln schon klar ist, wollen wir diese Gedanken doch zu Ende führen. Wir wissen, daß der Wertbereich der Argumente von Ψ insgesamt 2^K Stellen umfaßt, indem für jedes der $x_k = N'(\beta'_k)$ entweder $+1$ oder 0 gesetzt werden kann. Ein darauf wirkender linearer Operator ist also eine Matrix mit 2^K Zeilen und ebensoviel Spalten. Wir bezeichnen jede Zeile oder Spalte mit K Indizes (den $x_1, \ldots, x_K$ entsprechend), die jeweils 1 oder 0 sein können.

Der Operator a_λ ist entsprechend § 3 und § 6 zu definieren (wir schreiben der besseren Übersicht halber die Indizes als Argumente) durch

$$a_\lambda(x_1, x_2, \ldots, x_K;\ y_1, y_2, \ldots, y_K) = (-1)^{x_1 + x_2 + \cdots + x_{\lambda-1}} \delta_{x_1 y_1} \delta_{x_2 y_2} \cdots \delta_{x_{\lambda-1} y_{\lambda-1}} \delta_{x_\lambda 0} \delta_{y_\lambda 1} \delta_{x_{\lambda+1} y_{\lambda+1}} \cdots \delta_{x_K y_K}, \tag{69}$$

und entsprechend ist dann $a^\dagger_\varkappa$

$$a^\dagger_\varkappa(x_1, \ldots, x_K;\ y_1, \ldots, y_K) = (-1)^{x_1 + \cdots + x_{\varkappa-1}} \delta_{x_1 y_2} \cdots \delta_{x_{\varkappa-1} y_{\varkappa-1}} \delta_{x_\varkappa 1} \delta_{y_\varkappa 0} \cdots \delta_{x_K y_K}. \tag{69a}$$

* Wir setzen aus Bequemlichkeitsgründen x_k für $N'(\beta'_k)$.

Mit Hilfe dieser Formeln kann (68) auch so geschrieben werden:

$$\overline{\Psi}(x_1, \ldots, x_K)$$

$$\sum_{\lambda,\varkappa=1}^{K} H_{\varkappa\lambda} \sum_{\substack{y_1 \ldots y_K = 0,1 \\ z_1 \ldots z_K = 0,1}} a_\varkappa^\dagger (x_1 \ldots x_K; y_1 \ldots y_K) \cdot a_\lambda (y_1 \ldots y_K; z_1 \ldots z_K) \Psi (z_1 \ldots z_K). \quad (70)$$

Wie man sich mit einiger Mühe überlegen kann, was aber schwer hingeschrieben werden kann. Damit ist (66) gewonnen.

§ 9. Wir haben also in § 8 folgendes gesehen: Jeder antisymmetrischen Funktion, welche definiert ist in den Koordinatenräumen mit allen Anzahlen $N' < K$ von Dimensionen, entspricht durch (62) eine Funktion im neuen Raume. Es entspricht dann dem Operator (60) $V = V_1 + V_2 + \cdots + V_N$ [mit der Matrix in (64) $H_{r_1 \ldots r_{N'}; u_1 \ldots u_{N'}}$] im Koordinatenraum der Operator $\mathfrak{Q}$ von (68) im neuen N'-Raum. Der Operator $\mathfrak{Q}$ ist dabei

$$\mathfrak{Q} = \sum_{\varkappa,\lambda=1}^{K} H_{\varkappa\lambda} a_\varkappa^\dagger a_\lambda \quad (66\,\text{a})$$

mit den $a_\varkappa^\dagger$, a_λ von (69), (69 a).

Es folgt hieraus, daß einer Eigenfunktion von V eine Eigenfunktion von $\mathfrak{Q}$ entspricht. Wenn wir noch zeigen können, daß das innere Produkt zweier Funktionen im Koordinatenraum denselben Wert hat wie dasjenige der entsprechenden Funktionen im neuen N'-Raum, so sind wir mit dem Beweis fertig. Im Koordinatenraum ist

$$(\psi\,\varphi) = \sum_{\beta'^1, \ldots, \beta'^{N'} = \beta_1'}^{\beta_K'} \psi (\beta'^1 \ldots \beta'^{N'})\, \widetilde{\varphi} (\beta'^1 \ldots \beta'^{N'}), \quad (71)$$

was wegen der Antisymmetrie

$$(\psi\,\varphi) = N'! \sum_{\substack{\beta'^1, \ldots, \beta'^{N'} = \beta_1' \\ \beta'^1 < \cdots < \beta'^{N'}}}^{\beta_K'} \psi (\beta'^1 \ldots \beta'^{N'})\, \widetilde{\varphi} (\beta'^1 \ldots \beta'^{N'}) \quad (72)$$

ergibt. Andererseits gilt im neuen Raume

$$(\Psi\,\Phi) = \sum_{x_1 \ldots x_K = 0,1} \Psi (x_1 \ldots x_K)\, \widetilde{\Phi} (x_1 \ldots x_K), \quad (73)$$

was mit Rücksicht auf (62) eben (72) ist.

Wir möchten noch bemerken, daß die q-Zahlrelationen (36), (40) natürlich sofort aus der Formel (69) hervorgehen.

§ 10. Wir müssen schließlich Operatoren betrachten, die keine Zerlegung mehr in die Gestalt (60) gestatten. Von dieser Form ist die

Energie eines nichtidealen Gases. Wir beschränken uns dabei zunächst auf solche, die in Teile zerlegbar sind, die jeweils nur zwei, stets verschiedene, Teilchen enthalten. Die Erledigung dieser Aufgabe ergibt sich durch Analogisierung der entsprechenden Formeln für die Bose-Einsteinsche Statistik*. Der Operator V läßt sich dann schreiben:

$$V = \sum_{\substack{j,k=1 \\ j<k}}^{N'} V_{jk}, \tag{60 b}$$

wobei V die Matrix

$$H_{\nu_1 \dots \nu_{N'};\ \mu_1 \dots \mu_{N'}} = \sum_{\substack{j,k=1 \\ j<k}}^{N'} H_{\nu_j \nu_k;\, \mu_j \mu_k} \delta_{\nu_1 \mu_1} \cdots \delta_{\nu_{j-1} \mu_{j-1}} \delta_{\nu_{j+1} \mu_{j+1}} \cdots \delta_{\nu_{k-1} \mu_{k-1}} \delta_{\nu_{k+1} \mu_{k+1}} \cdots \delta_{\nu_{N'} \mu_{N'}} \tag{63 b}$$

entspricht. Es ist dann

$$V \psi(\beta'^1, \dots, \beta'^{N'}) = \bar{\psi}(\beta'^1, \dots, \beta'^{N'}) \tag{64 b}$$

mit Hilfe von (63 b) [ebenso wie (65)] zu berechnen. Dann ist wieder die „richtige Reihenfolge" der β auf der rechten Seite herzustellen. Dabei können die β'_l stehengelassen bleiben, β'_μ und $\beta'_{\mu'}$ müssen über eine Anzahl von β'_l hinübergeschoben werden, wobei sich wieder das Vorzeichen ändern kann.

Beachten wir wieder (62), so können wir wieder links und rechts für $\bar{\psi}$ bzw. ψ einsetzen $\overline{\varphi\varphi}$ bzw. $\varphi\varphi$. Unter Beachtung von (69) findet man nun, daß dem Operator (60 b) nunmehr der Operator

$$\frac{1}{2!} \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2 = 1 \\ \varkappa_1, \varkappa_2 = 1}}^{K} H_{\varkappa_1 \varkappa_2;\, \lambda_1 \lambda_2}\, a^\dagger_{\varkappa_1} a^\dagger_{\varkappa_2} a_{\lambda_2} a_{\lambda_1} \tag{66 b}$$

entspricht.

Es ist befriedigend, daß die Rückwirkung der Teilchen auf sich selbst wieder durch die nichtkommutativen Multiplikationseigenschaften der Wellenamplituden im dreidimensionalen Raume automatisch ausgeschlossen wird. Im Bose-Einsteinschen Falle wurde dieser Umstand deutlich gemacht durch Formel (40) der Arbeit von Jordan und Klein. Daß dieselbe Formel auch hier gilt, folgt aus der leicht beweisbaren Formel

$$a^\dagger_k a_k a^\dagger_l a_l - a^\dagger_k a^\dagger_l a_l a_k = \delta_{kl} a^\dagger_k a_k.$$

Wir wenden uns endlich zu dem Fall von Operatoren, die aus Summanden bestehen, welche jeweils in $n > 2$ Teilchen symmetrisch sind,

* P. Jordan und O. Klein, a. a. O.

während in der Summe alle diejenigen Summanden auszulassen sind, welche dasselbe Teilchen zweimal enthalten (was eine Wechselwirkung des Teilchens mit sich selbst bedeuten würde). Eine Verallgemeinerung der obigen Betrachtungen führt dann zu den folgenden Formeln, welche analog sind der in B angegebenen Verallgemeinerung* der Formel von Jordan und Klein:

$$\frac{1}{n!}\sum_{\lambda_1\dots\lambda_n=1}^{K}\ \sum_{\varkappa_1\dots\varkappa_2=1}^{K} H_{\varkappa_1\dots\varkappa_n;\ \lambda_1\dots\lambda_n}\, a^{\dagger}_{\varkappa_1}\dots a^{\dagger}_{\varkappa_n}\, a_{\lambda_n}\dots a_{\lambda_1}. \qquad (66\,c)$$

§ 11. Wir können endlich die erhaltenen Ergebnisse in einer etwas anderen Form so aussprechen: Es gibt bei einem Paulischen Mehrkörperproblem eine Wahrscheinlichkeitsamplitude, welche die Wahrscheinlichkeit dafür bestimmt, daß, nachdem für die meßbaren Größen $N(\beta'_1), N(\beta'_2), \dots, N(\beta'_K)$ ein gewisses Wertsystem $N'(\beta'_1), N'(\beta'_2), \dots, N'(\beta'_K)$ gemessen worden ist, für die anderen, entsprechend definierten Größen $N(q'_1), N(q'_2), \dots, N(q'_K)$ die Werte $N'(q'_1), N'(q'_2), \dots, N'(q'_K)$ gefunden werden.

Eine solche Amplitude wird erhalten durch

$$\Phi^{N(\beta'),\,N(q')}_{-\,\vartheta_\alpha(\beta'),\,-\,\vartheta_p(\gamma')} = 0 \quad \text{für} \quad \sum_{\beta'} N'(\beta') \neq \sum_{\gamma'} N'(\gamma')$$

und

$$\Phi^{N(\beta'),\,N(q')}_{-\,\vartheta\ (\beta'),\,-\,\vartheta_p(\gamma')} = N'!\ \Psi^{\beta\,q}_{\alpha\,p} \quad \text{für} \quad \sum_{\beta'} N'(\beta') = \sum_{\gamma'} N'(q'), \qquad (74)$$

wobei $\Phi^{\beta\,q}_{\alpha\,p}$, $\Psi^{\beta\,q}_{\alpha\,p}$ die in § 4 besprochenen Funktionen sind.

Die in A in der Form

$$\Big\{\sum_{rs} H_{rs}\, b^{\dagger}_r\, b_s - W\Big\}\,\Phi = 0$$

angegebene Funktionalgleichung für die zum Gesamtsystem gehörige Amplitude Φ lautet nunmehr bei unserer Vorzeichenbestimmung der in Φ enthaltenen Determinanten:

$$\Big\{\sum H_{rs}\, a^{\dagger}_r\, a_s - W\Big\}\,\Phi = 0;$$

diese Abänderung ist nötig, weil in A die Vorzeichenzweideutigkeit dieser Determinanten nicht ausreichend berücksichtigt wurde; die Matrizen a_r unterscheiden sich, wie wir wissen, von den b_r nur bezüglich der Vorzeichen ihrer verschiedenen Elemente. Es scheint sehr befriedigend, daß die für die Bildung des Energieausdrucks notwendige Einführung der

* Vgl. B, Formel (34).

Größen a, $a^\dagger$ gleichzeitig auch zu einfachen Multiplikationsgesetzen führte, wie wir in § 6 gesehen haben.

Es sei endlich hervorgehoben, daß die in § 6 erörterten Multiplikationsgesetze der gequantelten Amplituden $a_p(q')$ in Analogie zu den von Jordan und Pauli entwickelten relativistisch invarianten Multiplikationsregeln des ladungsfreien elektromagnetischen Feldes leicht relativistisch verallgemeinert werden können, so daß man die dem Paulischen Äquivalenzverbot entsprechende Quantelung der de Broglieschen Wellen in relativistisch invarianter Form erhält. Eine genauere Darlegung soll jedoch vorläufig zurückgestellt werden.

Zusatz bei der Korrektur: Zwischen den $2K$ Operatoren $a_1, a_2, \ldots, a_K; a_1^\dagger, a_2^\dagger, \ldots, a_K^\dagger$ bestehen die Relationen

$$\left.\begin{aligned} a_\varkappa a_\lambda + a_\lambda a_\varkappa &= 0 \\ a_\varkappa^\dagger a_\lambda^\dagger + a_\lambda^\dagger a_\varkappa^\dagger &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

und

$$a_\varkappa^\dagger a_\lambda + a_\lambda a_\varkappa^\dagger = \delta_{\varkappa\lambda}. \tag{40}$$

Wir wollen nun zeigen, daß diese ψ-Zahlrelationen die Operatoren a, $a^\dagger$ schon eindeutig bestimmen, wenn man sich auf irreduzible Matrizensysteme beschränkt und Matrizensysteme, die auseinander durch Ähnlichkeitstransformation hervorgehen, als nicht verschieden voneinander ansieht*.

Um dies einzusehen, bilden wir zunächst folgende Größen

$$\left.\begin{aligned} \alpha_\varkappa &= a_\varkappa + a_\varkappa^\dagger, \\ \alpha_{K+\varkappa} &= \frac{1}{i}(a_\varkappa - a_\varkappa^\dagger). \end{aligned}\right\} \tag{I}$$

Die $2K$ Matrizen α bestimmen umgekehrt die a eindeutig. Nun gilt für die $\alpha_\varkappa$ allgemein

$$\alpha_\varkappa \alpha_\lambda + \alpha_\lambda \alpha_\varkappa = 2\,\delta_{\varkappa\lambda}. \tag{II}$$

Man überzeugt sich z. B., wenn $\varkappa < K$, $\lambda < K$ ist, daß

$$\alpha_\varkappa \alpha_\lambda + \alpha_\lambda \alpha_\varkappa = (a_\varkappa + a_\varkappa^\dagger)\cdot(a_\lambda + a_\lambda^\dagger) + (a_\lambda + a_\lambda^\dagger)\cdot(a_\varkappa + a_\varkappa^\dagger) = 2\,\delta_{\varkappa\lambda}.$$

Man kann (II) auch schreiben

$$\left.\begin{aligned} \alpha_\varkappa^2 &= 1 \\ \alpha_\varkappa \alpha_\lambda &= -1\ \alpha_\lambda \alpha_\varkappa \quad \text{für} \quad \varkappa \neq \lambda, \end{aligned}\right\} \tag{II a}$$

* Dies ist die Transformation aller Matrizen a durch dieselbe Matrix S zu $S^{-1} a S$, also nach dem Sprachgebrauch der allgemeinen Quantenmechanik die kanonische Transformation der Matrizendarstellung.

was aber mit anderen Worten so viel bedeutet, daß die $2K$ Matrizen α zusammen mit der Matrix -1 eine Gruppe aufspannen. Wenn z. B. $K = 2$ ist, so hat diese Gruppe folgende Elemente

$$\left.\begin{array}{l} 1;\ \alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3,\ \alpha_4;\ \alpha_1\alpha_2,\ \alpha_1\alpha_3,\ \alpha_1\alpha_4,\ \alpha_2\alpha_3,\ \alpha_2\alpha_4,\ \alpha_3\alpha_4; \\ -1;\ -\alpha_1,\ -\alpha_2,\ -\alpha_3,\ -\alpha_4;\ -\alpha_1\alpha_2,\ -\alpha_1\alpha_3,\ -\alpha_1\alpha_4,\ -\alpha_2\alpha_3,\ -\alpha_2\alpha_4,\ -\alpha_3\alpha_4; \\ \alpha_1\alpha_2\alpha_3,\ \alpha_1\alpha_3\alpha_4,\ \alpha_1\alpha_2\alpha_4,\ \alpha_2\alpha_3\alpha_4,\ \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4. \\ -\alpha_1\alpha_2\alpha_3,\ -\alpha_1\alpha_3\alpha_4,\ -\alpha_1\alpha_2\alpha_4,\ -\alpha_2\alpha_3\alpha_4,\ -\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4. \end{array}\right\} \quad \text{(III)}$$

Das sind 32 Elemente, im allgemeinen 2^{2K+1} Elemente. Das irreduzible Matrizensystem, das (II) genügt, ist sicher eine irreduzible Darstellung dieser Gruppe (umgekehrt braucht es nicht der Fall zu sein, die Isomorphie kann ja mehrstufig sein). Wir werden nur die irreduziblen Darstellungen bestimmen.

Unsere Gruppe hat den Normalteiler 1, -1 (das Zentrum), ihre Faktorgruppe vom Grade 2^{2K} ist abelsch. Sie hat also 2^{2K} dieser Abelschen Faktorgruppe entsprechende irreduzible Darstellungen vom Grade 1, die auch Darstellungen der ganzen Gruppe sind. Indessen kommen sie für uns nicht in Betracht, da sie den Gleichungen II nicht genügen (da sie ja kommutativ sind).

Wie viele Klassen hat unsere Gruppe? Die beiden Elemente 1 und -1 bilden je eine Klasse für sich, sonst ist aber jedes Element R mit $-1 \cdot R$ in einer Klasse. Besteht nämlich R in (III) aus einer ungeraden Anzahl von Faktoren, so ist $\alpha R \alpha^{-1} = -1 \cdot R$, wenn α in R nicht enthalten ist, wenn R aus einer geraden Anzahl von Faktoren besteht, ist $\alpha R \alpha^{-1} = -1 \cdot R$, wenn α in R enthalten ist. Die Anzahl der Klassen ist also 2^{2K+1}; dies ist auch die Anzahl der voneinander verschiedenen irreduziblen Darstellungen. Da wir 2^{2K} Darstellungen schon kennen und diese nicht für uns in Betracht kommen, kann es nur eine einzige, die letzte sein, die die Gleichungen (II) befriedigt, alle anderen Lösungen von (II) gehen daraus durch Ähnlichkeitstransformation hervor.

Wir bestimmen noch die Anzahl von Zeilen und Spalten, die Dimension dieser Darstellung. (Es muß dabei natürlich 2^K herauskommen.) In der Tat ist der Grad der Gruppe 2^{2K+1} gleich der Summe der Quadrate der Dimensionen ihrer Darstellungen. Es haben 2^{2K} die Dimension 1, die letzte muß die Dimension 2^K haben, damit $(2^K)^2 + 2^{2K} \cdot 1^2 = 2^{2K+1}$. Sie stimmt also tatsächlich mit unserem Matrizensystem (69) oder § 3 und 6 überein.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle*.

Von **Hans Klumb** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1928.)

Proben von Tantal, Wolfram, Molybdän, Nickel und Palladium werden im Vakuum durch Glühen entgast und die Wirkung der Entgasung auf den Photoeffekt dieser Metalle untersucht. Es zeigt sich, daß bei Erhitzen im Vakuum die Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit für alle Materialien sich stark nach dem kurzwelligen Ultraviolett verschiebt und daß der im langwelligen Teil beobachtete Photoeffekt der Wirkung einer oberflächlichen Beladung mit einer gasförmigen Verunreinigung zuzuschreiben ist. Beladungsversuche machen wahrscheinlich, daß hierbei dem Wasserdampf eine besondere Wirkung zukommt.

Die Untersuchungen, die man in den letzten 15 Jahren über den lichtelektrischen Effekt an Metallen angestellt hat, haben gezeigt, daß es möglich ist, durch passende Behandlung des betreffenden Metalles — z. B. Schaben oder Glühen in einem guten Vakuum — den für gewöhnlich bei 3000 bis 2000 Å.-E. beobachteten Photoeffekt zum Verschwinden zu bringen.

Es gibt über dieses Gebiet eine ungemein zahlreiche Literatur, die aber zunächst eine fast ebenso große Zahl von Widersprüchen lieferte; ohne daß man im allgemeinen Ursache hätte, die individuelle Richtigkeit der Beobachtungen der einzelnen Autoren in Zweifel zu ziehen, oder ohne daß die experimentellen Anordnungen, mit denen gemessen wurde, sehr verschiedenartig gewesen wären, gewinnt man den Eindruck, als ob je nach zum Teil ganz zufälligen und schwer kontrollierbaren Nebenumständen durchaus verschiedene, dann aber wieder in sich gut reproduzierbare Resultate erhalten werden können.

In allen Fällen, in denen eine Veränderung der lichtelektrischen Erregbarkeit wirklich beobachtet worden ist, ist, worauf Pohl und Pringsheim als erste hingewiesen haben, das Primäre ein Wandern der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit innerhalb des betrachteten Spektralgebietes, während weiter im Ultraviolett die Empfindlichkeitsänderungen relativ unbedeutend sind. Dies ist darum von gewisser Bedeutung, weil eine ganze Reihe von Arbeiten zwischen der langwelligen Grenze und anderen Konstanten der Metalle [Stellung in der Spannungsreihe, Abtrennungsarbeiten (Workfunktion), oder Ionisierungsspannung der Dämpfe] Zusammenhänge festzustellen suchen. Nach

* Berliner Dissertation.

unseren heutigen Kenntnissen aber wird — obwohl über das Vorhandensein solcher Zusammenhänge kaum ein Zweifel bestehen kann — die Lage der „roten" Grenze unbestimmt und damit auch die daran geknüpften Betrachtungen unsicher.

Außer den im Metall absorbierten oder gelösten gasförmigen Verunreinigungen, deren lichtelektrische Wirksamkeit bisher angenommen wurde*, kann man noch verunreinigende Zusätze von fremden Metallen oder deren Verbindungen annehmen, die in fast allen zu untersuchenden Metallen schon ursprünglich vorhanden sind, oder bei ihrer Herstellung hinzukommen.

Es dürfen daher nur solche Substanzen zur Untersuchung verwendet werden, deren Herstellungsweise ein gewisses Freisein von lichtelektrisch sehr empfindlichen Verunreinigungen — wie Alkalimetalle oder Erdalkalien — verbürgt.

Diese Substanzen müssen nach Möglichkeit ein einigermaßen übersichtliches chemisches Verhalten gegenüber Gasen zeigen.

Im Falle einer Wärmebehandlung müssen die Temperaturen so niedrig gehalten werden, daß eine Veränderung der Oberfläche durch Rekristallisation oder gar teilweises Schmelzen und Verdampfen nicht eintritt.

Hinzu tritt noch die selbstverständliche Bedingung, daß alle Untersuchungen in einem möglichst vollkommenen Vakuum ausgeführt werden.

Bei genauer Innehaltung dieser Bedingungen scheinen von den strittigen Problemen die folgenden am ehesten einer generellen Lösung fähig.

1. Bedeutet das erste Auftreten eines Photoeffektes an einem Metall eine Entfernung oder eine Aufnahme oberflächlicher Verunreinigungen?

2. Ist an einem lichtelektrisch gemachten Metall die beim Glühen etwa erfolgende Abnahme einer Verunreinigung oder einer Reinigung zuzuschreiben?

3. Existiert allgemein ein spontaner Wiederanstieg der Empfindlichkeit nach dem Glühen und — falls er vorhanden ist — hat man diesen An-

---

* Die allerdings leider nicht mehr wiederholten Versuche von Küstner, der durch Schaben von vorher nicht entgastem Zink den Photoeffekt zum Verschwinden gebracht hat — eine Wirkung, die andere Autoren durch Glühen der Metalle erreicht haben —, sprechen an sich gegen die Wahrscheinlichkeit, daß die im Metall okkludierten Gase von wesentlicher Bedeutung sein können. Küstner weist ferner nach, daß ein Beladen der Zinkplatte mit Wasserstoff ohne meßbare Wirkung bleibt, und daß der empfindliche Zustand der Zinkoberfläche dem Vorhandensein geringer Mengen eines reaktionsfähigen Gases von unbekannter Beschaffenheit zuzuschreiben ist.

stieg als eine Folge der Bildung oder des Zerfalles einer Gasschicht an der Oberfläche aufzufassen, und stammen ferner die zur Bildung der Schicht verwendeten Gase bzw. Verunreinigungen aus dem Außenraum oder aus dem Metall selbst?

4. Um welche Gase oder Verunreinigungen kann es sich bei den beschriebenen Erscheinungen allenfalls handeln?

Zur Prüfung dieser Fragen und um zugleich die Untersuchungen auf eine Anzahl bisher nicht hinreichend untersuchter Metalle auszudehnen, habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Peter Pringsheim die Abhängigkeit des Photoeffektes von der Beladung für Tantal, Wolfram und Molybdän untersucht und die Versuche später auf Nickel und Palladium ausgedehnt*.

Die Apparatur. Als Lichtquelle diente bei allen Versuchen die Quarzquecksilberlampe. Das Licht wurde in einem Quarzmonochromator zerlegt und der Monochromatorspalt auf der zu untersuchenden Folie abgebildet. Die Konstanz der Strahlung wurde mit einer Thermosäule kontrolliert.

Zur Messung des Photostromes kam ein Edelmannsches Fadenelektrometer in Anwendung, und zwar wurden Aufladezeiten gemessen bei einer mittleren Empfindlichkeit des Elektrometers von 50 Skalenteilen je 0,5 Volt. Es war ferner eine Einrichtung getroffen, die Empfindlichkeit vor und nach jeder Ablesung zu prüfen.

Die Messung der Temperatur geschah auf optischem Wege mit einem Siemens & Halske-Pyrometer. Waren eine Reihe von Temperaturen in Abhängigkeit von der zur Heizung verwendeten Stromstärke gemessen, so wurde die erhaltene Temperatur-Stromstärkekurve bis zur Stromstärke Null extrapoliert und an Hand dieser Kurve die niedrigeren Temperaturen, die eine optische Messung nicht mehr zuließen, bestimmt.

Besondere Sorgfalt war der Vakuumeinrichtung gewidmet worden. Als erste Vorvakuumpumpe diente eine rotierende Ölpumpe. Eine dahintergeschaltete dreistufige Diffusionspumpe aus Glas erlaubte es, das etwa 10 Liter fassende zweite Vorvakuum nebst einer angeschlossenen Apparatur zur Reinigung von Gasen auf etwa 10^{-6} mm zu evakuieren. Als Hauptpumpe schließlich kam eine zweistufige Diffusionspumpe aus

* Auch Platin war in den Kreis der Versuche einbezogen worden, doch erwiesen sich die mir zur Verfügung stehenden Proben als derartig empfindlich gegen die geringsten Spuren von Verunreinigungen, auch war sein ganzes Verhalten so wenig reproduzierbar, daß hier von einer Wiedergabe der Resultate zunächst abgesehen wird.

Stahl zur Verwendung. Von dieser Hauptpumpe aus ging die Pumpleitung mit etwa 50 mm Weite über eine Ausfriertasche zum eigentlichen Meßrohr. Die Messung des Druckes wurde im Hauptvakuum durch ein abgekürztes Mac Leod von 500 ccm Kugelvolumen vorgenommen. Die Zuleitungen zum Mac Leod waren 20 mm weit.

Das eigentliche Meßrohr selbst zeigt die Fig. 1. Es besteht im wesentlichen aus einem etwa 250 mm langen zylindrischen Rohr (*a*), das sich an einem Ende zur Meßkammer (*b*) auf 120 mm erweitert, am anderen Ende einen großen Schliff (*c*) trägt. Ein zweiter Schliff (*d*) an der dem großen Schliff abgewandten Seite der Meßkammer diente zum Einkitten des Quarzfensters.

An und für sich widerspricht das Vorhandensein dieser beiden Schliffe den Anforderungen, die man an eine gute Vakuumapparatur zu stellen berechtigt ist. Es gelang jedoch durch einige Sorgfalt, diese Mängel hinreichend unwirksam zu machen. Zunächst war das Quarzfenster an einen sehr langen und sehr schlanken Quarzschliff angeschmolzen und dieser Schliff mit weißem Siegellack in die Schliffhülse eingekittet, wobei der Kitt nur als etwa 5 mm breiter Ring ganz auf der dem Außenraum zugekehrten Seite des Schliffes vorhanden war, und abgegebene Dämpfe über 60 mm im Schliffspalt zu diffundieren hatten, bevor sie ins eigentliche Vakuumgefäß gelangten. Überdies wurde der Schliff während der Versuche gekühlt.

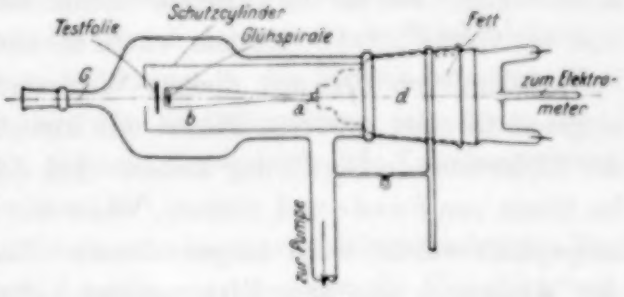


Fig. 1.

Der große Schliff hatte eine größte Weite von 100 mm und eine Länge von 120 mm. Die Schliffhülse war etwa 40 mm vom äußeren Rand entfernt durch eine ringförmige Erweiterung unterteilt. An diese Erweiterung war ein 12 mm weites Rohr angeblasen, das während der Versuche in flüssige Luft tauchte und mit der Hauptpumpleitung in Verbindung stand. Gefettet wurde nur der Teil des Schliffes zwischen Außenraum und Ringkanal, während der andere Teil ungefettet als Diffusionswiderstand wirkte. Es war dabei nach Möglichkeit vermieden, daß etwa Fett in den Ringkanal selbst vordrang. Die Menge der bis ins eigentliche Vakuum vordringenden Fettdämpfe war auf diese Weise sicher sehr klein gehalten, und die beschriebene Einrichtung hat die besten Dienste geleistet. Eine

gewisse Schwäche allerdings besitzt sie darin, daß sie nicht ausgeheizt werden kann. Ich half mir in der Weise, daß wenigstens der mittlere Teil des Rohres mit der Meßkammer im Ofen war und dort über Stunden auf 450° ausgeheizt werden konnte, während die beiden Schliffe mit Wasser gekühlt nie über etwa 16° warm wurden.

Die im Rohre unvermeidlichen Metallteile bestanden aus möglichst reinen Metallen mit hinreichend hohem Schmelzpunkt. Es wurden für den größten Teil der Versuche nur Tantal, Wolfram und Vakuumnickel verwendet, und auch dies nur in ganz dünnen Drähten und Blechen. Eine geringe Zahl nicht zu umgehender eiserner Schrauben und Klammern waren ebenfalls aus möglichst dünnem Material gefertigt und vor dem Gebrauch im Vakuumofen ausgeglüht.

Da der Diffusionseffekt im Innern des Metalls der Folie nach Möglichkeit auszuschließen und damit eine nach Sende und Simon* bedeutende Fehlerquelle zu beseitigen war, kamen zum Ausglühen der Folien im Laufe der Versuche eine Anzahl wesentlich verschiedener Methoden in Anwendung. Die für die lichtelektrischen Messungen verwendeten Folien von der Größe 20 : 10 : 0,1 mm waren in einem Tantalrahmen durch drei Spiralfedern von 0,09 mm dickem Wolframdraht aufgehängt, so daß sie nirgends in einer größeren Fläche mit irgend einem nicht entgasten Teile der Elektroden in Berührung kamen. Auf diese Weise war eine Diffusion im Sinne von Sende und Simon, wenn nur die Folie selbst gleichmäßig ausgeglüht wurde, wohl ausgeschlossen. Rahmen und Folie waren bei den Messungen mit dem Elektrometer verbunden. Anfänglich war auf der dem Licht abgewendeten Seite der Folie eine Strichkathode mit Wolframglühfaden und Nickelreflektor angebracht und die Folie wurde durch Beschießung mit Elektronen von etwa 20 kV Geschwindigkeit zum Glühen gebracht. In dieser Weise konnten beliebig hohe Temperaturen erzeugt werden, doch erwies es sich als großer Nachteil dieses Verfahrens, daß die Temperatur auf der Folienfläche sehr ungleich verteilt war, weil das Blech aus technischen Gründen größer gehalten werden mußte als der Brennstrich des Kathodenstrahles. Überdies wurden große Mengen von Elektronen reflektiert und erhitzten besonders bei hoher Belastung Metallteile und Glaswände so stark, daß erhebliche Mengen von Gasen abgegeben wurden. Sehr brauchbar erwies sich dagegen eine andere Art der Heizung, die im hiesigen Institut von Herrn Schmudde ausgearbeitet wurde. Wenige Millimeter hinter der Folie wurden zwei Glühspiralen

* M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. **66**, 697, 1921.

angebracht. Sie waren von einem Tantalreflektor umgeben, der nach der Folie zu offen war. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Folie allein durch Strahlung bis etwa 1000° und durch Anlegen einer beschleunigenden Spannung von einigen hundert Volt bis auf 1400° ganz gleichmäßig zu erhitzen. Höhere Temperaturen bis zum Schmelzpunkt von Tantal und Wolfram wurden durch Anlegen von etwa 1500 Volt erhalten, doch war dann die Temperaturverteilung auf der Folie wieder recht ungleichmäßig.

Nachdem Versuche gezeigt hatten, daß dem Vorgang der inneren Diffusion wenigstens bei den hier untersuchten Metallen kein mit Sicherheit feststellbarer Einfluß zuzumessen sei, und daß man auch größere Metallmassen in das Vakuum bringen dürfe, ohne daß dadurch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse litt, wenn nur dafür gesorgt wurde, daß die Metalle im Betrieb nicht über etwa 150° heiß wurden, ging ich bei den Messungen am Nickel auf das alte Verfahren der Heizung durch Stromdurchgang zurück. Die verwendeten Nickelfolien von 50 : 10 : 0,1 mm waren mit eisernen Klemmbacken zwischen Kupferstäben von 7 mm Durchmesser gespannt. Sie wurden durch 50periodigen Wechselstrom zum Glühen gebracht. Als Stromeinführung — die Ströme betrugen oft über 100 Amp. — waren Kupfertöpfe angeschmolzen, mit denen die Zuführungskabel hart verlötet waren. Kupfertöpfe wie Zuleitungen wurden während des Betriebes nie über 40° warm.

Die Tatsache, daß bei diesen verschiedenen Glühmethoden der Verlauf der Erscheinungen identisch derselbe war, beweist die Unhaltbarkeit der von Shenstone* aufgestellten Hypothese, denn da die durch die Folie fließende Stromstärke im einen Falle — Strahlungsheizung — gleich Null war, im anderen Falle — Stromheizung — im Mittel 100 Amp. betrug, so hätte man nach seiner Auffassung ein wesentlich verschiedenes Verhalten der Folie erwarten dürfen.

Die ganzen beschriebenen Anordnungen waren im Meßrohr von einem 75 mm weiten Zylinder aus Vakuumnickel umgeben, der an seiner dem Quarzfenster zugekehrten Seite mit einem Deckel aus Tantal versehen war. Der Deckel trug die Öffnungen zum Lichtdurchlaß. Dieser Zylinder war bei den Messungen entweder geerdet oder auf + 30 Volt aufgeladen und diente dann als Anode bei der Messung des Photostromes.

Die Versuche am Tantal. Die verwendeten Bleche waren in der beschriebenen Weise an dünnen Wolframdrähten aufgehängt und wurden

* A. G. Shenstone, Phil. Mag. **41**, 596, 916, 1921; **45**, 918, 1923.

durch Strahlung oder Elektronenstoß geglüht. Vor dem Einsetzen wurden sie mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen, mit destilliertem Wasser abgespült und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Die so behandelten Tantalfolien zeigten ohne Ausnahme für die Wellenlängen 230 bis 254 mμ keinen meßbaren lichtelektrischen Effekt. Heizt man den Ofen, in dem sich die Meßkammer befindet, an, so bemerkt man auch während langdauernden Erhitzens auf etwa 200° keine Änderung im Verhalten der Folie. Steigert man die Temperatur weiter, so tritt kurz oberhalb 200° ein schwacher Effekt auf, nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und erreicht bei einer Ofentemperatur von 400° einen sehr großen Wert. Dieser Wert bleibt auch nach dem Abkühlen des Ofens über Stunden konstant.

Tabelle 1 zeigt diesen Vorgang in großen Zügen für die Linie 254 an einer Folie aus Tantal.

Der hohe Wert des Photoeffekts noch vor dem Anheizen des Ofens erklärt sich daraus, daß bei einer kurz vorhergehenden Glühprobe die Folie durch Strahlung heiß geworden war. Der erste Wert der Tabelle ist vor der Glühprobe gemessen.

Tabelle 1.

Ofentemperatur Grad	Photostrom (willk. Einheiten)
0	0 (frische Folie)
0	58 (nach Glühprobe)
0	58
200	58
400	110

Beginnt man nach dem Erkalten des Ofens die Folie allein durch Strahlung im kalten Rohre langsam ansteigend auf immer höhere Temperatur zu heizen, so nimmt der Photostrom, der immer 10 Sekunden nach dem Abschalten des Heizstromes, also an der kalten Folie gemessen wird, sobald die Temperatur in der Glühperiode 230° überschritten hat, stark ab. Glüht man mit ein und derselben Temperatur mehrere Male, so sinkt der Photostrom anscheinend asymptotisch auf einen Grenzwert, der, je höher die Glühtemperatur gewählt wird, desto tiefer liegt und schließlich praktisch gleich Null wird (siehe Tabelle 2).

Hat man auf diese Weise einen bestimmten niedrigen Wert des Photostromes unmittelbar nach dem Glühen erhalten, so nimmt er bei kalter Folie spontan zu, bis er nach einiger Zeit dem Wert, der vor dem

Tabelle 2.

Heiztemperatur t Grad	Heizdauer T Min.	Photostrom i (willk. Einh.)	Heiztemperatur t Grad	Heizdauer T Min.	Photostrom i (willk. Einh.)
20	0	120*	570	5	0,55
190	5	120	570	5	0,52
240	5	70	570	5	0,39
320	5	35	570	5	0,39
450	5	5,8	650	5	0,32
450	5	4,7	650	5	0,30
450	5	4,7	650	5	0,30
450	5	4,1	850	5	0,21
450	5	3,7	850	5	0,00
450	5	2,8	1300	0,5	0,00
450	5	2,6	2000	0,3	70,00

Glühen gemessen wurde, größenordnungsmäßig gleich wird; es tritt eine gewisse „Erholung" des Effektes ein.

Glühreihen, wie sie Tabelle 2 zeigt, lassen sich an ein und derselben Folie, solange sie noch nicht lange im Gebrauch ist, zunächst ziemlich oft wiederholen, da man den hochempfindlichen Ausgangspunkt bis zu einem gewissen Grade durch die spontane Erholung bei erneutem Ausheizen des ganzen Rohres im Ofen wiederherstellen kann. Alle diese Reihen haben den gleichen Charakter. Bei sehr häufigem Ausheizen und wochenlangem Stehen und Glühen im äußersten Vakuum ändert sich das Verhalten allmählich dahin, daß die Folie so leicht vom empfindlichen in den unempfindlichen Zustand zu versetzen ist, daß eine einzige Glühung auf 650° dazu ausreicht, wie die folgende Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3. $\lambda = 254\ \mathrm{m}\mu$.

t Grad	T Min.	i_1 nach 10 Sek. (willk. Einheiten)	i_2 nach 5 Min. (willk. Einheiten)
0	0	120	120
650	2	0,0	2,0
650	2	0,0	2,2
650	2	0,0	1,5
650	2	0,0	1,5
650	2	0,0	1,6
900	3	0,0	0,0
1030	5	0,0	0,0

Auch nach 30 Minuten war noch kein meßbarer Effekt vorhanden.

Anschließende Versuche zeigten, daß auch für kurzwelligere Strahlung bis etwa 230 mμ der Effekt verschwunden war.

* Der Anfangswert 120 ist gemessen, nachdem das Rohr im Ofen auf 400° ausgeheizt war und sich wieder abgekühlt hatte.

Um die Abhängigkeit des Erholungsvorgangs von der Temperatur der vorangehenden Glühung zu untersuchen, wurde die Folie auf 570, 650 und 750° geheizt und nach dem Erkalten für jede Temperatur die Kurve der Erholung aufgenommen. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Tabelle 4 und Fig. 2, Kurve 1, 2, 3 zu ersehen.

Tabelle 4.

T in Minuten Zeit nach Abschalten des Heizstromes	Photostrom i in willkürlichen Einheiten		
	570°	650°	750°
0,15	9	7	5
5,0	14,5	15	11,5
5,0	16,0	18	13,5
5,0	18,0	18	—
5,0	19,0	19	15,0
15,0	22,5	23	—

Wie man sieht, werden die Kurven mit höherer Heiztemperatur flacher und sind nach kleineren i-Werten verschoben.

Wurde das Rohr und die Folie über mehrere Tage stark ausgeheizt wobei dauernd flüssige Luft sich an der Quecksilberfalle befand, so trat eine Erholung praktisch nicht mehr auf. Die Folie wurde sodann durch einmaliges starkes Glühen auf einen Zustand mittlerer Empfindlichkeit gebracht, die flüssige Luft entfernt und in je einer Minute Pause der Photostrom gemessen.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5.

T in Minuten nach Wegnahme der flüssigen Luft verflossene Zeit	Photostrom i in willkürlichen Einheiten $\lambda = 254$ mμ	
0	2,1	
1	6,2	Kühlrohr mit der Hand erwärmt
2	6,6	
3	9,1	
4	10,0	Letzte Spuren von Eis verschwunden
5	16,0	
6	16,0	
7	16,0	
22	16,0	

Die Versuche stellen einen überzeugenden Nachweis dar, daß die beobachteten Änderungen des Photoeffektes tatsächlich der äußeren Einwirkung eines Gases oder auch eines Gemisches von Gasen zugeschrieben

werden dürfen, nicht aber einer Diffusion von Gasen im Innern des Metalles. Über die Art des Gases läßt sich zunächst nur sagen, daß es bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert wird.

Um festzustellen, ob ein bestimmtes kondensierbares Gas diese Änderungen verursachte oder beliebige Gase in diesem Sinne wirksam sein könnten, wie bei früheren Versuchen geschlossen worden zu sein scheint, wurde die Folie in einer Reihe von Versuchen mit Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon–Helium, Kohlendioxyd, Leuchtgas und Wasserdampf in Kontakt gebracht.

Die Gase wurden vom Vorvakuum her eingelassen, nachdem die Folie unempfindlich gemacht worden war, und waren bei einem Druck von 10 mm mit dem kalten Metall mehrere Stunden in Berührung. Dann wurde abgepumpt und der Effekt gemessen.

Die Gase waren sorgfältig gereinigt, Wasserstoff mit aktivierter Holzkohle, Sauerstoff durch langes Ausfrieren, Stickstoff war durch Er-

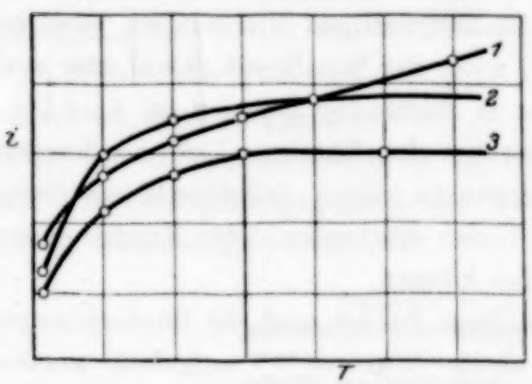


Fig. 2.

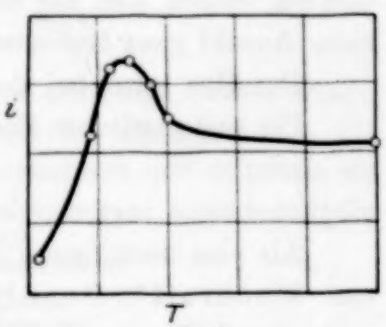


Fig. 3.

hitzen von Natriumazid im Hochvakuum hergestellt, Wasserdampf und Kohlendioxyd im Vakuum mehrfach umdestilliert.

Alle diese Gase, bis auf Wasserdampf, unterdrückten die Erholung der unempfindlichen Folie. Wasserstoff, der mit der empfindlichen Folie in Berührung gebracht wurde, setzte die Empfindlichkeit sogar etwas herab*. Die Folie wurde in einem weiteren Versuch bei mittlerer Empfindlichkeit mit Wasserdampf von 10 mm Druck in Berührung gebracht und der Photostrom bei Gegenwart des Dampfes in bestimmten Zeitabständen gemessen. Die erhaltenen Werte zeigt die Tabelle 6 (siehe auch Fig. 3).

* Ganz im Gegensatz zu den Erfahrungen bei Verwendung elektrischer Entladungen im Wasserstoff.

Wie man sieht, ist der Photostrom im Maximum auf das Sechsfache des Anfangswertes gestiegen, eine Zunahme, die wohl vergleichbar ist mit der, die man bei der Einwirkung des in der Quecksilberfalle kondensierten Gases auf die Tantalfolie erhält.

Tabelle 6.

T in Minuten nach Einlassen des Wasserdampfes verflossene Zeit	Photostrom i (willk. Einheiten)
0	10
3	47
4	63
5	67
6	60
7	50
17	45

Aus diesen am Tantal gewonnenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Der Photoeffekt, den Tantal im langwelligen Ultraviolett, etwa bei 254 mμ besitzt, tritt nur dann auf, wenn das Metall mit einem oder auch einer Anzahl ganz bestimmter Gase in Berührung gewesen ist.

Das Gas wird bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert.

Die systematischen Beladungsversuche zeigen, daß dem Wasserdampf als einzigem von den untersuchten Gasen die beobachteten Erscheinungen möglicherweise zugeschrieben werden können.

Als eine Bestätigung dieser Schlüsse können auch die Beobachtungen von Woodruff*, Dunn** und ebenso Tucker*** aufgefaßt werden, nach denen die Erholung bei höheren Gasdrucken langsamer vor sich geht, was sich wohl am besten dadurch erklären läßt, daß sich durch erhöhten Zusatz unwirksamer Gase die Rückdiffusion der wirksamen Gase auf die geglühte Folie verlangsamt.

Versuche am Molybdän. Die verwendeten Molybdänbleche von den Dimensionen 25 : 10 : 0,1 mm wurden durch Strahlung oder Elektronenbeschießung geglüht. Auch bei diesen Versuchen war die Folie an Wolframdrähten aufgehängt. Verlauf und Ergebnisse der Untersuchungen am Molybdän waren ganz analog denen am Tantal.

Das Testblech — frisch eingesetzt —, völlig unempfindlich, wurde beim Ausheizen der Apparatur im Ofen außerordentlich empfindlich, und

* A. E. Woodruff, Phys. Rev. **26**, 655, 1925.
** H. K. Dunn, ebenda **29**, 693, 1927.
*** F. G. Tucker, ebenda **22**, 575, 1923.

zwar war die Größenordnung des beim Molybdän erhaltenen maximalen Photostromes gleich dem Maximalwert beim Tantal.

Ein einmaliges Glühen auf 900° über 5 Minuten, nachdem das Rohr erkaltet war, ließ für $\lambda = 254$ bis etwa $\lambda = 230$ den Photostrom für längere Zeit gänzlich verschwinden. Im Laufe der folgenden Stunden bildete sich dann der Photoeffekt wieder aus, wobei der erhaltene Endwert etwa 15 % des Maximalwertes betrug.

Der Vorgang der Erholung ist aus der folgenden Tabelle 7 zu ersehen (siehe auch Fig. 4, Kurve 1).

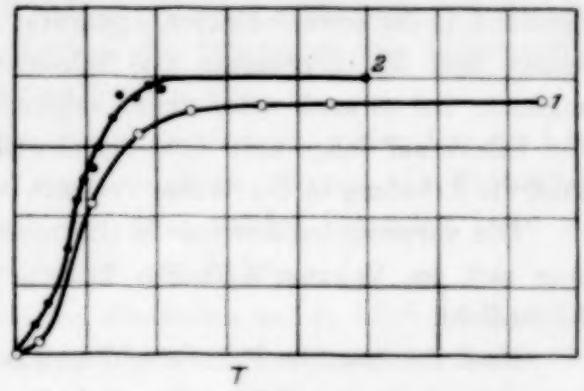


Fig. 4.

Der Anfangswert 0 wurde erhalten durch Glühen der Folie über 5 Minuten auf 900°.

Wurde die Folie anschließend noch einige Minuten auf 900° geheizt, so blieb der Effekt über etwa eine Stunde unterhalb der Beobachtungsgrenze, und zwar sowohl für die Linie 254 wie für die kurzwelligeren bis 230.

Tabelle 7. $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$.

T in Minuten nach Abschalten des Heizstromes verstrichene Zeit	Photostrom i (willk. Einheiten)
0,5	0
4	3
11	42
18	62
25	70
35	72,5
45	77,5
75	76,5
135	78,0

Dann wurde die flüssige Luft von der Ausfriertasche entfernt.

Der Photostrom stieg daraufhin von Null aus rasch an, wie das die Kurve 2 in Fig. 3 veranschaulicht.

Auch hier besteht, wie man sieht, eine weitgehende Übereinstimmung mit den Erscheinungen am Tantal.

Neu ist dagegen, daß sich der unempfindliche Zustand beim Molybdän viel leichter herstellen läßt, als bei allen anderen untersuchten Materialien,

und die Folien auch nach nur kurzdauernder Entgasung lange Zeit unempfindlich bleiben.

Versuche am Wolfram. Wolframblech von den bisher gebrauchten Dimensionen war in der üblichen Weise aufgehängt und wurde durch Elektronenbeschießung geglüht.

Diese Versuche sind, da Wolfram das erste von mir untersuchte Material war, und die Notwendigkeit des Ausheizens zunächst noch nicht feststand, in der unausgeheizten Apparatur vorgenommen worden. Infolgedessen sind die Ergebnisse viel schwerer reproduzierbar, zeigen aber zugleich, daß es auch unter diesen ungünstigen Bedingungen möglich ist, den Effekt auf lange Zeit zum Verschwinden zu bringen, und daß auch dann die Erholung in der Weise verläuft, wie beim Tantal und Molybdän.

Die verwendeten frischen Wolframbleche zeigten, nachdem sie tagelang sich im Vakuum befunden hatten, für die Linie 254 mμ keinen Photoeffekt.

Nach Erhitzen der Folie über kurze Zeit durch Elektronenbeschießung — wenige Sekunden genügen — auf etwa 600° war an der kalten Folie im kalten Rohr ein meßbarer Photostrom zu beobachten. Durch weiteres Heizen auf Temperaturen oberhalb 2000°, wobei das ganze Rohr sich beträchtlich erwärmte, konnte ein maximaler Photostrom hervorgerufen werden, der in der Größenordnung der maximalen Ströme für Tantal und Molybdän lag. Wie dort, konnte auch hier der Maximalwert durch langes fortgesetztes Heizen auf niedrige Temperaturen stark herabgesetzt und sogar zum Verschwinden gebracht werden. Ebenso zeigte sich beim Wolfram die Erholung des Photoeffektes in ganz derselben Weise wie bei den übrigen Metallen. Eine Entgasungsreihe für Wolfram zeigt die Tabelle 8.

Tabelle 8. $\lambda = 254$ mμ.

Glühtemperatur t Grad	Glühdauer T Min.	Photostrom i (willk. Einheiten)
0	0	71
800	10	17
800	10	14
800	12	9
800	21	0

Auch hier wieder das Bild: Durch starkes Erhitzen der Wände und Metallteile werden Stoffe frei gemacht, die am Wolfram eine hohe lichtelektrische Empfindlichkeit verursachen. Durch vorsichtiges Ausglühen kann man die Folie wieder reinigen, der Photoeffekt verschwindet im

Gebiet oberhalb 230 mμ, stellt sich aber im Laufe der Zeit von selbst wieder ein, was auch in diesem Falle anscheinend einer Wiederbeladung der Folie zuzuschreiben ist.

Die Versuche am Nickel. Stark abgeschmirgelte Streifen aus Vakuumnickelblech von 12 mm Breite, 50 mm Länge und 0,1 mm Stärke wurden im Vakuum durch den Durchgang von niedergespanntem Wechselstrom geglüht.

Die Folie war auf — 100 Volt gegen Erde aufgeladen und war von einem engen Tantalzylinder umgeben, der Öffnungen zum Lichtdurchlaß trug und mit dem Elektrometer verbunden war.

An der frisch eingesetzten Folie zeigte sich weder für die Linie 254 mμ noch für die kurzwelligere bis etwa 230 mμ ein Photoeffekt. Ausglühen der Folie auf etwa 700° über wenige Sekunden hatte eine starke lichtelektrische Empfindlichkeit zur Folge.

Heizte man das Rohr im Ofen allmählich an, so blieb die Empfindlichkeit, die die Folie vom ersten Glühversuch her besaß, im heißen Ofen gemessen, bis etwa 250° unverändert. Bei 300° betrug sie schon das Sechsfache, und bei 450° war sie auf das Hundertfache des Anfangswertes angestiegen und blieb dort auch nach dem Erkalten des Rohres. Nach darauffolgendem Ausglühen der Folie im kalten Rohre blieb die Empfindlichkeit zunächst bis etwa 750° Glühtemperatur unverändert und wurde erst beim Überschreiten dieser Temperatur kleiner. Eine Entgasungsreihe für Nickel zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9. $\lambda = 254$ mμ.

Glühtemperatur t Grad	Glühdauer T Min.	Photostrom i (willk. Einheiten) 10 Sek. nach Abschalten des Heizstromes
1030	2	400
1030	2	250
1030	2	200
1030	2	160
1030	2	150
1030	2	130
970	2	110
970	2	110
970	2	87
970	2	100
970	2	95
910	2	71
910	2	54
910	2	52

Der Photostrom läßt sich demnach durch weiteres Glühen bis auf 15% seines Höchstbetrages herabsetzen..

Verfolgt man den Gang des Effektes in den Minuten nach dem Glühen, so zeigt die Folie ausgeprägte Erholungserscheinungen, wie sie vom Tantal, Wolfram und Molybdän bekannt sind.

Weitere Glühreihen zeigten, daß es durch Heizen auf etwa 900° möglich ist, den Effekt sogar bis auf 5% des Höchstwertes herunterzudrücken, doch ist dies bereits recht schwierig. Man muß Glühzeiten von wenigen Sekunden und Pausen von etwa 30 Minuten anwenden, wenn man diesen Zustand erreichen oder unter ihn hinabkommen will.

Immerhin nimmt der Effekt bei dieser Behandlung zwar langsam, aber gleichmäßig ab, und es steht außer Zweifel, daß man bei sehr langer Ausdehnung der Versuche noch weiter kommen kann.

Das ganze Verhalten von Nickel zwingt zu dem Schluß, daß das Metall Verunreinigungen weit schwerer abgibt und viel empfindlicher gegen Beladungen ist, als die früher untersuchten Metalle.

Um festzustellen, welches Gas besonders bei Nickel wirksam sei, wurde die Folie zunächst mit den in der Quecksilberfalle kondensierten Dämpfen beladen. Sie wird zu diesem Zweck durch Ausglühen auf mittlere Empfindlichkeit gebracht und dann die flüssige Luft vom Ausfriergefäß entfernt. Der Effekt steigt, wie bei den übrigen Metallen, stark an.

Ein weiterer Beladungsversuch wurde mit Wasserdampf angestellt. Die Folie wurde bei mittlerer Empfindlichkeit mit Wasserdampf von 10 mm Druck in Berührung gebracht. Dabei stieg der Effekt rasch von 56 auf 180 an, eine Änderung, die etwa der bei Entfernen der flüssigen Luft eingetretenen gleichwertig ist.

Auch für Nickel ist augenscheinlich Wasserdampf ein Gas, das man möglicherweise zur Erklärung der starken Änderungen des Photoeffekts heranziehen könnte; dies aber nur mit allem Vorbehalt.

Die Versuche am Palladium. Die Untersuchungen am Palladium wurden in einem besonderen Rohre vorgenommen. Das Metall wurde in Form einer Kapillare von 2 mm äußerem Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke auf einer Länge von 35 mm durch Stromdurchgang geglüht. Die Kapillare war an einem Ende verschlossen, am anderen in ein wassergekühltes Kupferrohr hart eingelötet, so daß während des Glühens Gase in die Kapillare eingelassen werden konnten. Die Form des verwendeten Rohres zeigt die Fig. 5. k ist hier die Kapillare, s das gekühlte Kupferrohr, das in einen Glasschliff eingekittet war. w_1 und w_2 die Kühlwasserzuführungen, z_1 und z_2 die ebenfalls eingekitteten Stromzuführungen aus

Nickel. Die Kapillare war beim Messen des Photostromes auf etwa — 30 Volt geladen. Als Aufhänger diente ein Nickelzylinder, der mit dem Elektrometer verbunden war und einen Schlitz zum Lichtdurchlaß trug. Zur Heizung der Kapillare waren 35 bis 70 Amp. nötig, und das ganze Rohr wurde, um zu hohe Erwärmungen der Wände und der Kittungen zu vermeiden, während der Versuche mit Wasser gekühlt. Der innere Raum der Kapillare konnte mit der Pumpe verbunden und gesondert evakuiert werden.

Der Gang der Versuche war folgender: Das Palladium wurde im Vakuum geglüht und der Photoeffekt gemessen. Dann wurde ins Innere der Kapillare Wasserstoff eingelassen, wieder kurz geglüht und möglichst unmittelbar nachher die Messung des Photostromes ausgeführt.

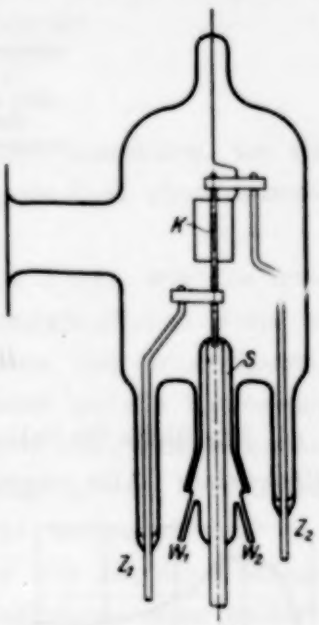


Fig. 5.

Von einer Entgasung kann selbstverständlich in dieser Anordnung kaum die Rede sein. Es konnte nur gezeigt werden, daß Palladium, wie die bisher untersuchten Metalle, gleich nach dem Glühen eine relativ kleine lichtelektrische Empfindlichkeit besitzt, daß diese dann spontan wieder zunimmt, und ferner, daß Palladium, wenn es mit reinem Wasserstoff beladen wird, sich lichtelektrisch nicht wesentlich anders verhält, als das gut ausgeglühte, also gasärmere Metall.

Die Wirkung der Gasbeladung wurde in der Weise bestimmt, daß der Photostrom jeweils 30 Sekunden nach dem Ausglühen gemessen wurde, und zwar bei einer ganzen Anzahl von Messungen, das eine Mal in Gegenwart von Wasserstoff, das andere Mal im Vakuum. Während des Glühens im Wasserstoff war dafür gesorgt, daß der Druck im Innern

Tabelle 10. $\lambda = 254\ \mathrm{m}\mu$.

Photostrom i (willk. Einheiten)	
Glühung mit Wasserstoff	Glühung ohne Wasserstoff
3,5	2,5
3,5	2,9
16,0	3,3
4,7	2,7
10,0	3,1
3,5	6,5
	1,8
Mittelwert 6,8	3,2

der Kapillare immer höher war als im Meßrohr, also dauernd Wasserstoff durch das Metall diffundierte. Die Tabelle 10 gibt die Resultate dieser Messungen wieder.

Die Folie wurde einige Minuten auf etwa 850° geglüht, und 30 Sekunden nach Abschalten des Heizstromes wurde der Photoeffekt gemessen.

Berücksichtigt man die starke Streuung der Werte mit Wasserstoff, so läßt sich aus diesen Werten schließen, daß die Beladung von Palladium mit reinem Wasserstoff den Photoeffekt des Metalles nicht ändert.

Die folgende Tabelle 11 zeigt die Erholung des Photostromes am Palladium nach einer Glühung auf 800° (siehe auch Fig. 6).

Tabelle 11. $\lambda = 254$ mμ.

t in Sekunden Zeit nach Abschalten des Heizstromes	Photostrom i (willk. Einheiten)
7	6,5
42	22
100	26
124	26
148	25
172	20
280	17
340	16

Sämtliche für Palladium erhaltene Erholungskurven sind von gleichem Charakter. Alle zeigen eine auf die Erholung folgende Ermüdung des Effektes. Worin die Ursache dieses Verhaltens zu suchen ist, bleibt offen. Auffallend ist, daß Palladium, Nickel und Platin, drei Metalle derselben Vertikalreihe des periodischen Systems, sich darin gleichartig verhalten, daß sie eine relativ hohe Empfindlichkeit gegenüber absorbierten gasförmigen Verunreinigungen besitzen.

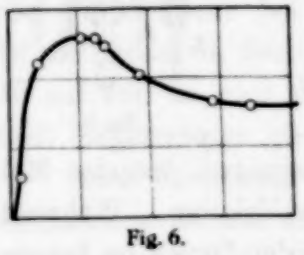


Fig. 6.

Mit der im vorstehenden geschilderten Anordnung wurden noch einige vorläufige Messungen über die Wirkung von Wasserstoff auf die positive und negative Emission von glühendem Palladium angestellt.

Die zwischen der glühenden Palladiumkapillare und dem Nickelzylinder übergehenden Ströme wurden mit dem Galvanometer gemessen.

Es zeigte sich, daß die Elektronenemission des Palladiums, wenn während des Glühens Wasserstoff von innen nach außen durch die Wandungen der Kapillare diffundierte, um etwa drei Zehnerpotenzen anstieg*.

* Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß diese starke Zunahme nicht einer Stoßionisation zuzuschreiben ist.

Auch die positive Emission nimmt während der Diffusion von Wasserstoff stark zu. Bei 950° Kathodentemperatur wurden $5 . 10^{-5}$ Amp. positive Emission gemessen. Die Menge des bei dieser Temperatur durch das Palladium diffundierenden Wasserstoffs war beträchtlich, und man muß die Frage nach dem Verhältnis der geladenen zu den ungeladenen Atomen dahin ganz roh beantworten, daß dieses Verhältnis wahrscheinlich kleiner als $1 : 10^5$ ist. Diese Ergebnisse sind, wie gesagt, nur als ganz vorläufige zu betrachten und werden durch weitere Versuche, die in Vorbereitung sind, geprüft werden, besonders was die Änderung des Verhältnisses von geladenen zu ungeladenen Teilchen mit der Temperatur und der Art des verwendeten Kapillarmaterials betrifft.

Zusammenfassung.

Wenn die beschriebenen Versuche auch nicht ausreichen, um die untersuchten Fragen restlos zu klären, so dürften sie doch einen wesentlichen Schritt zu ihrer Beantwortung darstellen.

Wenig geklärt erscheint vor allem noch die Frage, wie das erste Auftreten des Photoeffektes an der frischen unempfindlichen Folie zu deuten ist. Es scheint aber am wahrscheinlichsten, daß die Auffassung von Hallwachs zutrifft, d. h. daß es sich hierbei um die Entfernung oberflächlich adhärierender Gasschichten handelt, obwohl gesagt werden muß, daß manche Beobachtungen, z. B. das Verhalten von Nickel, nur schwer mit dieser Erklärung in Einklang gebracht werden können.

Als sichergestellt erscheint dagegen, daß es sich bei der Abnahme des Effektes beim Erhitzen der Folie um die Entfernung einer weiteren Oberflächenschicht bzw. um eine mit der Entfernung einer solchen Gashaut verbundene Veränderung der Grenzschicht Metall-Vakuum handelt, und daß dabei die gleichzeitig auftretende, mehr ins Innere des Metalles reichende Entgasung — die ja durch manometrische Messung der abgegebenen Gase festgestellt werden kann — nicht das Wesentliche ist.

Die beobachtete Erholung des Effektes erklärt sich nicht durch die Wiederaufnahme der abgegebenen Gase, da sie praktisch unabhängig vom Druck der normalerweise vorhandenen Restgase vor sich geht. Vielmehr scheint diese Erholung bedingt durch das spurenweise Vorhandensein ganz bestimmter Gase, von denen zum mindesten eines der Wasserdampf sein dürfte*.

* Dabei bleibt die Frage offen, ob der Wasserdampf selbst diese Wirkungen hervorruft, oder ob er nur, wie in vielen Fällen, die Rolle eines Katalysators übernimmt und die Wirkung anderer Gase oder Dämpfe erst möglich macht.

Bei gänzlicher Fernhaltung dieser Dämpfe tritt eine Erholung der einmal unempfindlich gemachten Folie praktisch nicht mehr auf. Daraus folgt ohne weiteres, daß es sich auch nicht um eine Nachdiffusion von Gasen oder anderen Verunreinigungen aus dem Innern des Metalles handeln kann.

Es will also nach dem in der Einleitung Gesagten erscheinen, als ob auch bei den hier untersuchten Metallen von einer bestimmten langwelligen Grenze nicht gesprochen werden könne, insbesondere die „rote" Grenze des reinen Metalles unbekannt bleibt. Andererseits aber scheinen sich die Metalle im Zustand hoher Empfindlichkeit eindeutig nach ihren langwelligen Grenzen in der Reihenfolge einzuordnen, die ihnen nach der Voltaschen Spannungsreihe zukommt.

Man kann daraus folgern, daß die Eigenschaft, durch bestimmte Dämpfe „verunreinigt" zu werden, vielleicht auch mit ihnen in Verbindungen einzugehen, auf die — im übrigen noch ungeklärten — Ursachen zurückgeführt werden kann, die auch die Stellung der Metalle in der Voltaschen Reihe festlegen, derart, daß die für gewöhnlich als elektropositiv geltenden Metalle die größte Neigung besitzen, sich durch die genannte hypothetische Veränderung in einen hochempfindlichen Zustand versetzen zu lassen.

Beim Abschluß meiner Arbeit ist es mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Pringsheim, auf dessen Anregung ich sie unternommen habe, meinen verbindlichsten Dank zu sagen für seine rege Anteilnahme und stete Förderung.

Herrn Dr. K. W. Hausser schulde ich großen Dank für wertvolle Unterstützung bei der technischen Ausgestaltung des Versuchsrohres.

Ein Teil der bei den Versuchen verwendeten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die Herr Prof. Pringsheim der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verdankt.

Über die Elektrizitätsleitung im Quarz.

Von **A. D. Goldhammer** in Kasan.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1928.)

Die Arbeit ist der Untersuchung von Strömen in drei Platten kristallinischen Quarzes von 0,01 sec an nach Anlegen der Spannung gewidmet. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die in den ersten Momenten beobachtete Stromabnahme durch Ausbildung von Gegenspannung bedingt ist, deren Ursache nicht in der Bildung von Raumladungen im Kristall liegt. Ein komplizierter Einfluß von vorheriger Stromdurchsendung auf die Leitfähigkeit des Quarzes wurde beobachtet.

Einleitung.

Der Durchgang elektrischer Ströme durch Quarz ist von einer Reihe von Eigentümlichkeiten begleitet, welche bei anderen Dielektrika nicht beobachtet werden. Die verschiedene Leitfähigkeit des Quarzes in der Richtung der optischen Achse und senkrecht zu ihr, gab schon J. Curie* Anlaß, diese Substanz mit einem in Guttapercha eingebetteten Bündel von Metalldrähten zu vergleichen. Die von A. Joffé** entdeckte „Härtung" des Quarzes war, soweit mir bekannt, bei keinem anderen Dielektrikum beobachtet. Diese „Härtung" des Quarzes oder, wie man sie anders bezeichnen kann, die Temperaturnachwirkung der Leitfähigkeit besteht in folgendem: Wenn eine vorher erwärmte Quarzplatte rasch abgekühlt wird, so ändert sich ihre Leitfähigkeit nicht gleichzeitig mit der Abkühlung der Platte, sondern verspätet sich, so daß die Leitfähigkeit den der neuen, niedrigeren Temperatur entsprechenden Endwert erst dann erreicht, wenn die Platte schon einige Zeit lang die neue Temperatur angenommen hat. Die Zeitspanne, in der sich diese Leitfähigkeitsänderung vollzieht, hängt von der Temperaturdifferenz und vom absoluten Wert der niedrigeren Temperatur ab. Analoge Leitfähigkeitsverminderung mit der Zeit wird in Quarzkristallen auch nach vorheriger Bestrahlung mit Ultraviolett- oder Röntgen-, wie auch mit Ra-Strahlen beobachtet.

Zuletzt sprach A. Schaposchnikow*** die Vermutung aus, daß die von ihm beobachtete Stromverminderung im Quarz in den ersten Sekunden nach Anlegen einer Spannung von 1600 Volt bei 0° C in der allmählichen Bildung von Sättigungsströmen ihre Erklärung findet.

---

* Ann. chim. phys. **18**, 203, 1889.

** Berichte des polytechnischen Instituts in Petrograd **24**, 106, 1915.

*** Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 376, 1910.

Seit J. Curies Untersuchungen diente die Leitfähigkeit des Quarzes als Gegenstand der Arbeiten vieler Forscher. Die jedoch im Quarz wie auch in anderen Dielektrika auftretenden Gegenspannungen führen zu einer gewissen Unbestimmtheit der Resultate dieser Arbeiten. So z. B. meinte A. Joffé*, daß in jedem beliebigen Moment die Stromstärke im Quarz folgender Beziehung entspricht:

$$i = \frac{V - P}{R}, \tag{1}$$

wobei i die Stromstärke, V die an den Kristall angelegte Potentialdifferenz, P den Wert der Gegenspannung und R eine Konstante bedeutet. R kann als Widerstand des Kristalls bezeichnet werden, da im ersten Moment ($P = 0$) nach Anlegen der Spannung an den Kristall die Stromstärke

$$i_0 = \frac{V}{R}$$

ist. Für denselben Prozeß gab S. W. Richardson** folgende Formel an:

$$i = \frac{dQ}{dt} + \frac{V - P}{R}, \tag{2}$$

wobei Q die im Kristall akkumulierte elektrische Ladung bedeutet. Die übrigen Buchstaben haben die frühere Bedeutung, und der Differentialquotient wird nach der Zeit genommen. In der Formel (2) hat R selbstverständlich einen anderen Wert als in (1), da jetzt der Anfangsstrom im Quarz ($t = 0$)

$$i_0 = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} + \frac{V}{R}$$

ist. S. W. Richardson fand diese Formel in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Angesichts der oben angeführten Eigentümlichkeiten des Quarzes schien es mir von Interesse, von neuem Messungen seiner Leitfähigkeit auszuführen, und zwar Messungen des Stromes nach möglichst kurzem Zeitabschnitt nach Anlegen der Spannung, um möglichst vollständig den Einfluß der Bildung von Gegenspannung zu bestimmen.

Versuchsanordnung.

Die Strommessungen im Quarz wurden nach J. Curies*** Verfahren ausgeführt. Einige Zeit nach Anlegen der Spannung an eine der Belegungen des Kristalls wurde die andere Belegung auf eine genau be-

* Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.
** Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 101, 1925.
*** l. c.

stimmte Zeitspanne mit einem Elektrometer verbunden. Die dabei auf das Elektrometer übergeflossene Elektrizitätsmenge stellte das Maß des Stromes für den gegebenen Zeitabschnitt dar. Ich verwendete das Dolezalekssche und das Saiten-Elektrometer, denen in einigen Fällen eine Zusatzkapazität hinzugefügt wurde. Den wesentlichen Teil der Anordnung bildet ein besonderer Kommutator, der die Verbindung des Kristalls einerseits mit der Spannungsquelle, andererseits mit dem Elektrometer herstellt. Es wurden zwei solcher Kommutatoren verwendet: der erste verband das Elektrometer mit dem Kristall auf die Dauer von einer bis vielen Sekunden, etwa 0,02 sec nach Anlegen der Spannung an den Kristall, der zweite Kommutator gestattete das Variieren des ersten Zeitintervalls von etwa 0,01 bis 0,08 sec und des zweiten von 0,005 bis 0,08 sec. Der erste Kommutator stellte eine gewöhnliche Wippe mit Quecksilberkontakten dar, die durch einen Elektromagnet in Bewegung gesetzt wurde, in welchem der Strom auf eine oder mehrere Sekunden durch ein Sekundenpendel eingeschaltet wurde. Ein recht kompliziertes Schema der Einschaltung, von dessen Beschreibung ich hier absehe, verbürgt die Genauigkeit der Zeitmessung bis 0,01 sec. Der zweite Kommutator bestand aus zwei parallelen Achsen, an deren einer drei Kontakte angebracht waren, die folgende Bestimmung hatten: eine der Belegungen des Kristalls mit der Spannungsquelle zu verbinden, die andere, schon mit dem Elektrometer verbundene Belegung von der Erde abzuschalten und das Elektrometer vom Kristall abzutrennen. Auf der anderen Achse befanden sich drei Stifte, die bei Rotation dieser Achse die Kontakte der ersten Achse nacheinander in Bewegung setzten. Durch Ändern der Winkel zwischen den Stiften konnte die Dauer der angeführten Zeitintervalle, wie oben vermerkt, variiert werden. Die Achse mit den Stiften wurde durch ein fallendes Gewicht in Bewegung gesetzt. Bei reinen Platinkontakten funktionierte dieser Apparat tadellos, wobei er nicht die mindesten schädlichen Elektrizitätsmengen ergab und die Zeitabschnitte zwischen den aufeinanderfolgenden Kontakten stets unverändert erhielt. Diese Zeitintervalle wurden folgendermaßen gemessen: An Stelle des Kristalls wurde ein Kohlewiderstand von $6{,}87 \cdot 10^8$ Ohm eingeschaltet und zu dem Elektrometer 0,01 μF hinzugefügt. Bei Beobachtung des Potentials, bis zu welchem bei Funktionieren des Apparats das Elektrometer geladen wurde, wenn an den Widerstand eine Spannung (gewöhnlich 40 Volt) angebracht wurde, konnte man leicht die Größe des gesuchten Zeitintervalls berechnen. (Das andere Zeitintervall wurde auf gleiche Weise bei einigermaßen modifiziertem Schema berechnet.)

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Temperaturkonstanz des Kristalls während der Versuchszeit geschenkt, was mit Hilfe eines großen Wasserthermostaten erzielt wurde, dessen Temperatur mit einem Toluolregulator mit einer Genauigkeit bis 0,03° C konstant erhalten wurde.

Der nach Art des absoluten Thomsonschen Kondensators mit Silberelektroden belegte Kristall wurde in einen Versuchsapparat aus Messing eingestellt, dessen Einrichtung aus Fig. 1 zu ersehen ist. Der durch Schliff hermetisch verschließbare Apparat wurde von innen mit $CaCl_2$ getrocknet, was für die nötige Isolation des Schutzringes auf dem Kristall, der gewöhnlich ungefähr 0,1 mm maß, erforderlich war. Selbstverständlich waren alle Apparate und Leitungen von einer geerdeten Metallschutzvorrichtung umgeben. Ich führte diese Arbeit mit drei senkrecht zur optischen Achse ausgeschnittenen Quarzplatten unbekannter Herkunft aus. Die Präparate (im folgenden Quarz I, II und III) von tadelloser Durchsichtigkeit hatten nachstehende Dimensionen: Quarz I, Fläche etwa 1,5 qcm, Belegung 0,63 qcm und Dicke 0,095 cm; Quarz II, Fläche etwa 3,6 qcm, Belegung 1,60 qcm und Dicke 0,03 cm; Quarz III, Fläche etwa 5 qcm, Belegung 2,35 qcm und Dicke 0,1 cm. Die Mehrzahl der Versuche wurde bei einer Temperatur von 35° C als minimaler, bei welcher die zu beobachtenden Stromstärken leicht meßbar waren, ausgeführt.

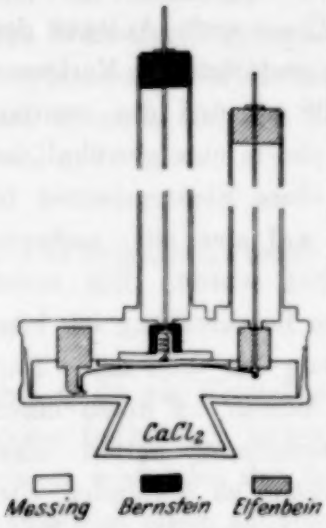


Fig. 1.

Experimenteller Teil.

1. Mit Hilfe der oben beschriebenen Kommutatoren war es möglich, die Stromverminderung im Quarz vom Moment des Anlegens der Spannung an den Kristallen an in Intervallen von 0,01 bis 0,08 sec und 0,5 bis ∞ zu verfolgen. Wir wollen im folgenden die ganze Zeit des Stromdurchgangs in drei Perioden teilen: erste Periode von 0 sec bis etwa 0,01 bis 0,04 sec, die zweite vom Ende der ersten bis etwa 10 sec und die dritte von 10 sec bis ∞. Dann könnte man sagen, daß die Mehrzahl der Arbeiten früherer Forscher dem Strom in der dritten Periode gewidmet ist. Meine Untersuchungen umfassen auch die zweite Periode, während hinsichtlich des Stromes in der ersten noch keine experimentellen Befunde vorliegen.

Was die dritte Periode anbetrifft, so erfährt hier bekanntlich der Strom anfangs eine rasche Abnahme und erreicht nachher mehr oder minder schnell (je nach der Temperatur) einen konstanten oder sehr langsam abnehmenden Wert, der dem sogenannten Reststrom entspricht. Diese Resultate konnte ich im allgemeinen bestätigen, jedoch muß ich hier nochmals hervorheben, daß bei ein und derselben Temperatur verschiedene Probestücke von Quarz sich äußerst verschieden verhalten. Während Quarz I schon nach 1 min nach Anlegen der Spannung sozusagen einen konstanten Strom ergab, konnte in Quarz II eine deutliche Stromabnahme noch nach 30 min und mehr beobachtet werden. Außerdem erschien

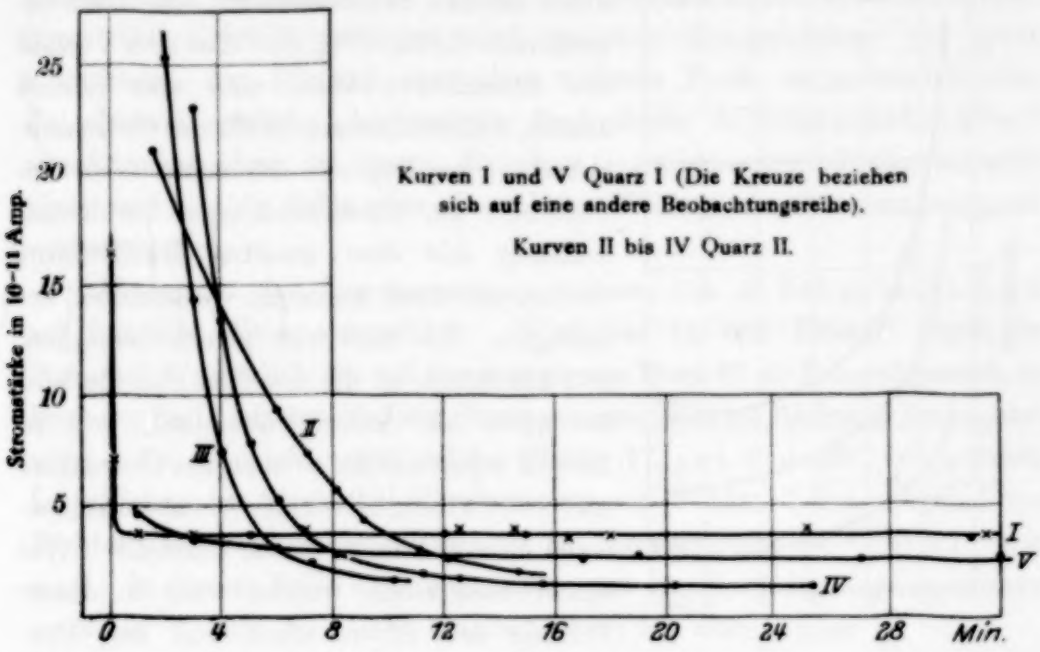


Fig. 2.

der Wert des Reststromes in Quarz I als eine in der Mehrzahl der Fälle leicht zu reproduzierende Größe — ich erhielt nämlich bei mehrmaligem Stromdurchgang durch den Kristall in verschiedenen Richtungen und bei verschiedener Fläche der Sammelelektroden ein und denselben Stromwert (auf die gleiche Fläche reduziert), während die von mir registrierten drei Kurven des Stromes in Quarz II alle voneinander abweichen (Fig. 2, Kurven 1, 2, 3 und 4).

Es muß hier jedoch hervorgehoben werden, daß es nicht immer gelingt, bei Wiederholung der Versuche übereinstimmende Resultate zu bekommen. Manchmal treten Stromänderungen auf, für die scheinbar gar keine Gründe vorliegen. So wurden in Quarz I neben einer scharf ausgesprochenen Konstanz des Reststromes Ströme völlig differenten Charakters,

sozusagen „anomale Ströme“ beobachtet (Fig. 2, Kurve 5), und dabei unter Verhältnissen, die äußerlich vollkommen identisch denen bei konstantem Strom waren. Was die angeführten Kurven betrifft, so ergeben sie für beide Präparate merkliche Unstimmigkeiten gegenüber der Formel $i = \beta t^{-n}$, während Kurve 5 sonderbarerweise dieser Beziehung entspricht.

Ich beschränke mich hier auf diese unbestimmten Angaben, da zu einer endgültigen Beurteilung mir kein genügendes experimentelles Material zur Verfügung steht.

2. Die Untersuchung des Stromes im Intervall von 0,5 bis 10 sec, also in der zweiten Periode, ergab für beide Exemplare das gleiche Bild einer raschen Stromabnahme von recht bedeutender Größe (Fig. 3). Aus dem Verlauf der Stromkurve kann man den Schluß ziehen, daß der Stromwert für der Ordinatenachse näher liegende Momente noch bedeutender ist. Tatsächlich ergab die Strommessung mit dem zweiten Kommutator Werte, die diese Annahme vollkommen bestätigten. Ich muß hier jedoch bemerken, daß der Strom in der zweiten Periode, und besonders am Anfang derselben, wie in Betreff seiner Größe so auch des Charakters und Geschwindigkeit seiner Abnahme keineswegs eine konstante Größe darstellt. Wie später festgestellt wurde, wird in dieser Periode der Strom stark von der Vorgeschichte des Kristalls beeinflußt, so daß die Stromkurven in der zweiten Periode bei einem frischen Kristall und bei einem, der der Einwirkung von Strömen ausgesetzt war, also „vorbehandelt“ ist, keineswegs übereinstimmen. Alle folgenden Angaben über die Stromstärke in der zweiten Periode beziehen sich folglich, falls keine speziellen Hinweise im Text vermerkt sind, auf vorbehandelte Kristalle. Für letztere haben die Versuche gezeigt, daß im Intervall von 0,015 bis 10 sec für Quarz I die Stromstärke bis auf einen Wert sinkt, der bei $V = 100$ Volt etwa 4,2 mal und bei $V = 350$ Volt etwa 5,4 mal geringer als der Anfangswert ist; ziemlich das gleiche Bild erhielten wir auch für Quarz II*. Wodurch kann diese

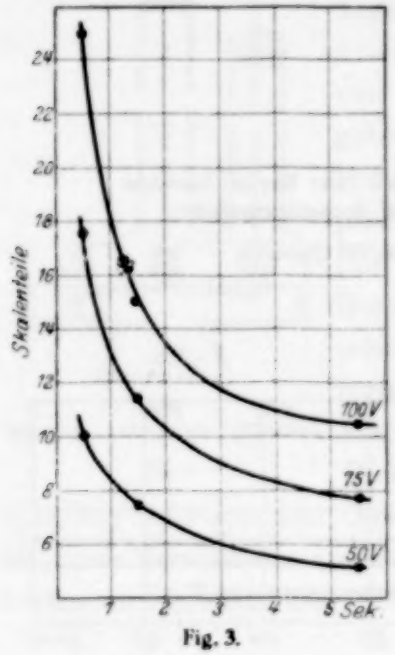


Fig. 3.

* Diese Angaben stimmen mit denen von H. V. S. Whitman, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 31—43, 1926 Nr. 1, überein. Leider ist mir die Arbeit nur nach dem Referat in den Phys. Ber. bekannt.

Stromverminderung erklärt werden? Ohne irgendwelche Voraussetzungen hinsichtlich der Natur der elektrischen Vorgänge im Quarz zu machen, können wir für die Stromverminderung mit der Zeit die sogenannte „Widerstandsvergrößerung" oder die Gegenspannungsbildung verantwortlich machen. Ein äußeres Unterschiedskriterium dieser beiden Fälle besteht im Vorhandensein oder Fehlen von Rückströmen nach Ausschalten der an den Kristall angelegten Potentialdifferenz. Hinsichtlich des Quarzes haben wir Hinweise, daß in ihm Fälle von Stromverminderung infolge dieser beiden Ursachen möglich sind. A. Joffé* zeigte nämlich, daß unter Einwirkung des Stromdurchgangs sich im Quarz Raumladungen von +- und —-Elektrizität bilden, infolgedessen die Potentialverteilung längs dem Kristall verändert wird und eine Stromabnahme wie unter Einwirkung der Bildung einer dem äußeren Felde entgegenwirkenden Polarisation erfolgt. Andererseits beobachtete A. Schaposchnikow* eine Stromabnahme im Quarz, die ohne Gegenspannungsbildung vor sich ging, und machte dafür eine allmähliche Bildung von Sättigungsströmen verantwortlich.

Messungen der Gegenspannung wurden von A. Schaposchnikow auf folgende Weise ausgeführt. Wird das an den Kristall angelegte Potential V plötzlich bis auf einen gewissen Wert $V' < V$ herabgesetzt, so kann der Fall eintreten, daß ein Strom von umgekehrter Richtung beobachtet wird. Es ist leicht, zwei solche Werte V' und $V' + \Delta V'$ zu wählen, bei welchen der Strom bei Herabsetzung von V bis V' von umgekehrter Richtung und von direkter Richtung bei Herabsetzung bis $V' + \Delta V'$ sein wird. In diesem Falle kann man sagen, daß der Wert der Gegenspannung zwischen V' und $V' + \Delta V'$ eingeschlossen ist, also

$$V < P < V' + \Delta V'$$

ist, wobei man $\Delta V'$ genügend klein erhalten kann (Bruchteile von Volt). Falls Raumladungen die Ursache der Gegenspannungsbildung darstellen, so ist der Wert P jenes Feld dieser Raumladungen, das sich dem äußeren Felde im mittleren Teile des Kristalls überlagernd, dort den definitiven Gradienten ergibt.

Auf die uns interessierende Frage nach der Stromabnahme im Quarz während der zweiten Periode zurückkommend, müssen wir vor allem hervorheben, daß augenscheinlich sogar ganz kurzdauernder Stromdurchgang durch Quarz (0,02 bis 0,03 sec) schon die Bildung von Rückströmen auslöst. Dieser Umstand scheint dafür zu sprechen, daß die Ursache der

* l. c.

anfänglichen Stromabnahme in der Gegenspannungsbildung zu suchen ist. Die von mir in oben beschriebener Weise ausgeführten Messungen der Gegenspannung ergaben jedoch ganz unerwartete Resultate. Der Versuch wurde folgenderweise durchgeführt: Nach einem bestimmten Zeitabschnitt, nachdem der Strom in Quarz I schon aufgehört hatte zu fallen, wurde durch plötzliche Potentialherabsetzung die Gegenspannung gemessen. Kaum zeigte das Elektrometer Bewegungen nach dieser oder jener Seite, wurde das vorherige Potential hergestellt und nach einer Pause von einigen Minuten der Versuch wiederholt. Dabei nahm jede Einzelbeobachtung etwa 10 bis 15 sec in Anspruch. Wie aus Kurve 1 der Fig. 2 zu ersehen ist, konnte der Reststrom nicht mehr als 25 % des Stromes in den ersten Augenblicken nach Schließen des Stromkreises darstellen; folglich, wenn die Stromabnahme durch die Gegenspannung bedingt ist, muß letztere nicht weniger als 75 Volt sein. Mehrfache Wiederholung des Versuchs ergab für diese Größe nicht mehr als 22 Volt. Im Zusammenhang mit der oben festgestellten Schnelligkeit des Verlaufs elektrischer Modifikationen im Quarz könnte diese Unübereinstimmung am einfachsten dadurch erklärt werden, daß meine Messungen zu viel Zeit in Anspruch nahmen. Deshalb modifizierte ich die Versuchstechnik (ein anderes Potentiometer, auf welchem die erforderliche Spannung im voraus ausgewählt war, wurde verwandt und die Empfindlichkeit des Elektrometers bis zur äußersten Grenze erhöht) dahin, daß Einzelmessungen der Gegenspannung nicht mehr als 1 bis 2 sec in Anspruch nahmen. Und tatsächlich erwiesen sich in diesem Falle die Werte von P bedeutend größer, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, in der die Werte abwechselnd nach dem einen und anderen Verfahren gemessen sind.

Tabelle 1. Quarz I. $t = 35{,}0^0$; $V = 100$ Volt. Quadrantenelektrometer.

Zeit (Min.) . .	19	26	29	35	40	45
P (Volt) . . .	35	21	35	22	35	22

Leider war es bei meiner Versuchsanordnung nicht möglich, in dieser Richtung weiterzugehen und die Dauer der Einzelbeobachtungen noch zu vermindern. Jedenfalls geben diese Versuche Grund zur Annahme, daß die anfängliche Stromabnahme im Quarz von der Bildung einer Gegenspannung begleitet ist; jedoch genügt es für das Entstehen (und Verschwinden) letzterer, daß ganz geringe Elektrizitätsmengen durch den Kristall fließen. Hieraus folgt, daß erstens wahrscheinlich die Ursache der Gegenspannungsbildung, die uns gegenwärtig interessiert, nicht in

der Bildung von Raumladungen liegt (siehe theoretischer Teil), und daß zweitens die von A. Schaposchnikow* beobachtete Stromabnahme, die nicht von der Bildung der Gegenspannung begleitet war und für die er die allmähliche Bildung von Sättigungsströmen verantwortlich machte, in Wirklichkeit durch dieselbe Ursache wie in meinen Versuchen bedingt ist. Die allzu geringen von ihm beobachteten Werte der Gegenspannung sind eine Folge davon, daß seine Messungen zu viel Zeit in Anspruch nahmen. Wenn man hierzu noch in Betracht zieht, daß die Schnelligkeit der Stromabnahme im Quarz von der Größe der angelegten Spannung abhängt, indem sie mit ihr zusammen zunimmt, wie es der Fall zu sein scheint, so wird es verständlich, daß unter diesen Bedingungen die Charakteristik des Kristall äußerlich an den Sättigungsstrom erinnern muß. Nach dem oben Gesagten ist es selbstverständlich überflüssig, die Tatsache besonders hervorzuheben, daß alle Messungen des absoluten Wertes der Leitfähigkeit des Quarzes wie auch ihre Veränderlichkeit nicht einwandfrei sein können, solange der Einfluß der Gegenspannung nicht genau festgestellt ist.

3. Von prinzipieller Wichtigkeit ist das Verhalten der Stromkurve in unmittelbarster Nähe der Ordinatenachse. Wenn wir die Voraussetzung machen, daß die einzige Ursache der Stromabnahme mit der Zeit die Gegenspannungsbildung ist, so müssen wir annehmen, daß die Stromstärke im Kristall, die dem Moment $t = 0$ entspricht, das Maß des wahren Widerstands des Kristalls darstellt. Hieraus ergibt sich die Wichtigkeit der Strommessung nach möglichst kurzen Zeitabschnitten nach Anlegen der Spannung an den Kristall und, wenn möglich, die Extrapolation der Stromkurve bis zur Ordinatenachse. Meine Versuche geben in dieser Hinsicht keine erschöpfende Antwort. Die mit Hilfe des zweiten Kommutators registrierten Kurven des Anfangsstroms in Quarz I und III einerseits, und Quarz II andererseits, erwiesen sich als vollkommen verschieden, und die mit Quarz II erhaltenen Resultate erinnern an die Ergebnisse der Beobachtungen anderer Forscher mit Glas** (Fig. 4, Kurven I und II). Aus dem Verlauf der Kurve folgt, daß offenbar auch in der ersten Periode des Stromdurchgangs in Quarz II eine recht bedeutende Stromverminderung stattfindet, und daß selbstverständlich keine Rede von der Extrapolation der Kurve bis zur Ordinatenachse sein kann. Die Resultate mit Quarz I weichen von den eben angeführten in dem Sinne ab, daß es mir hier

* l. c.

** F. Tank, Ann. d. Phys. **48**, 307, 1915.

nicht gelang, eine scharfe Aufwärtsbiegung der Kurve zu beobachten. Jedoch auch hier sprechen indirekte Hinweise dafür, daß eine Extrapolation auch dieser Kurve nicht möglich ist. Es zeigte sich nämlich, daß die Anfangswerte des Stromes nicht dem Ohmschen Gesetz folgen, wie es in Fig. 5 angedeutet ist*. Dasselbe wurde auch für Quarz III festgestellt. Unter der Voraussetzung, daß meine Messungen frei vom Einfluß der Gegenspannung und anderer Ursachen waren, ist diese Ab-

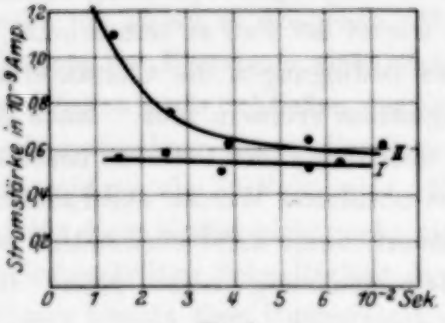


Fig. 4.
Die Stromstärken sind auf die Fläche von 1 cm² und die Dicke von 1 mm des Kristalls reduziert.

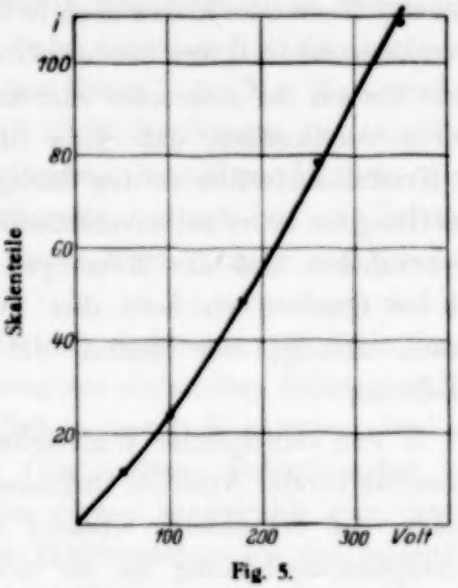


Fig. 5.

weichung vom Ohmschen Gesetz schwer erklärbar und gibt einen weiten Spielraum für verschiedenartige Annahmen.

Die ungenügende Genauigkeit der Beobachtungen über den Anfangsstrom in Quarz II gestattet es nicht nachzuprüfen, ob er der hyperbolischen Beziehung $i = \beta t^{-n}$ entspricht**.

4. Schon im Anfangsstadium meiner Untersuchungen konnte ich bei Wiederholung von Versuchen, die in Messungen der durch den Kristall während der ersten Sekunde durchfließenden Elektrizitätsmengen bestanden (wobei der Kristall nur Sekundenbruchteile länger unter Spannung blieb,

* Vgl. V. S. Whitman, Phys. Ber. 8, 1522, 1927.

** Diese Angaben beziehen sich auf „vorbehandelte" Kristalle. Mit frischen Exemplaren gelang es nicht, entsprechende Beobachtungen auszuführen, da infolge ihrer bedeutend niedrigeren Leitfähigkeit (siehe unten) die Messungen durch Induktionsladungen, die von der Oberfläche des Schutzringes unmittelbar nach Anlegen der Spannung an den Kristall abfließen, stark beeinträchtigt werden. Mit Hilfe von Versuchen, in denen die Breite des Schutzringes variiert und seine Isolation bis zur äußersten möglichen Grenze verschlechtert wurde, wurde die Einwirkung dieser Ladungen studiert und in die oben angeführten Angaben entsprechende Korrektionen eingeführt.

sogenannter Anfangswert), Schwankungen der gemessenen Werte verzeichnen, die merklich die Grenzen der Messungsfehler überschritten. Diese Schwankungen, die manchmal 20 bis 30 % des zu messenden Wertes erreichten, schienen im Zusammenhang mit der Vorgeschichte des Kristalls zu stehen. So war z. B. das eine Mal der Mittelwert aus sieben Beobachtungen (nach beiden Seiten hin) gleich 16,4 (Skt.), während er nach einem 14 min dauernden Stromdurchgang durch den Kristall den Wert 19,3 (Mittel nach beiden Seiten hin) erreichte. Die Stromdurchsendung bei einer bis 80° C erhöhten Temperatur (10 min) zeigte in noch stärkerem Maße den Einfluß der vorherigen Ströme auf den Anfangswert. Ich erhielt nämlich statt der Normalzahl 16,4 die Zahl 36, die nach erneutem, 37 min dauerndem Stromdurchgang bei 35° C bis 42 anstieg. Dabei verschwanden jene Schwankungen in den einzelnen Beobachtungen, von denen oben die Rede war, und bei weiteren Versuchen stimmten die gemessenen Werte auffallend überein, wie z. B. aus folgendem Beispiel

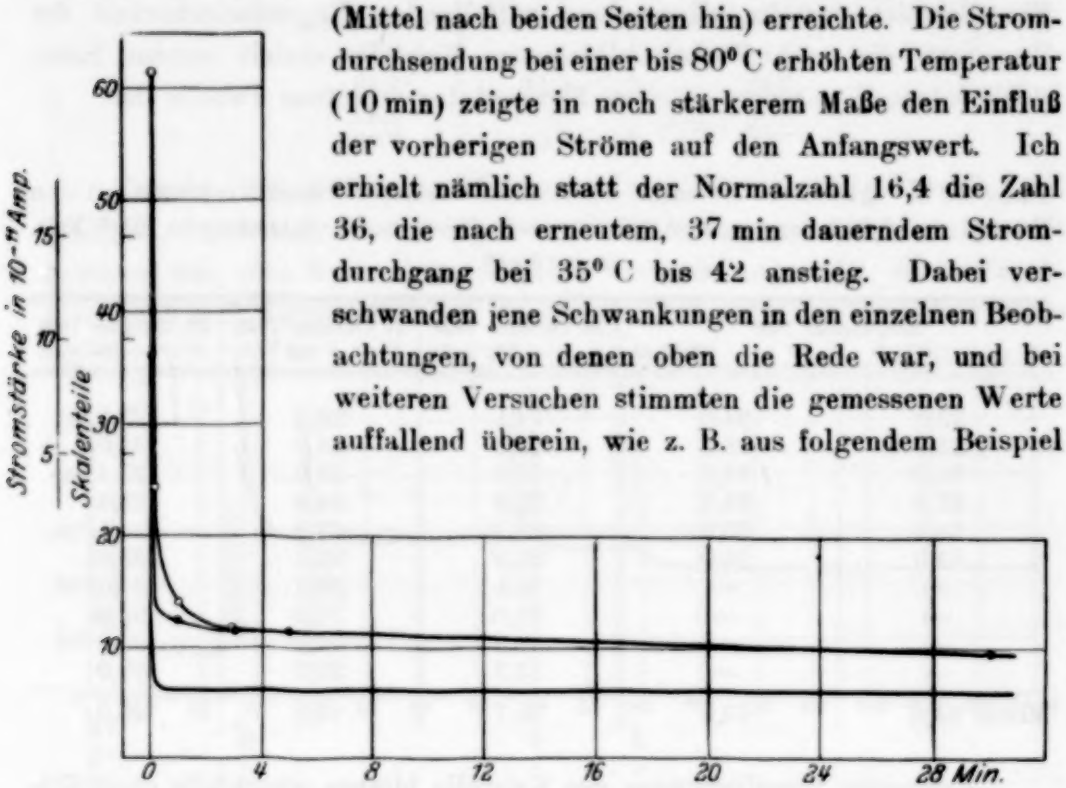


Fig. 6.

zu ersehen ist: + 42,3; + 42,8; — 40,0; — 42,8. Nach einem zweiten Erwärmen beobachtete ich erneutes Ansteigen des Anfangswertes, der schon 62 erreichte, wobei zwischen einzelnen Versuchen der Kristall 18 bis 24 Stunden ununterbrochen geerdet war und seine Temperatur auf 35° C erhalten wurde.

Langdauernder Stromdurchgang beeinflußt gleichfalls den Gesamtverlauf der Stromkurven, wie aus Fig. 6, die gleich früheren Angaben sich auf Quarz I bezieht, zu ersehen ist. Man kann jedoch aus der Figur erkennen, daß das zweite Erwärmen die Stromkurve nur in ihrem Anfangsteil merklich veränderte. Dies Resultat erwies sich als von allgemeiner Bedeutung, und wie weitere Versuche ergaben, ändert eine vorläufige Stromdurchsendung die Leitfähigkeit in dem Sinne, daß diese ver-

änderte Leitfähigkeit bei erneuter Stromdurchsendung sich desto länger erhält (vom Moment des neuen Anbringens des Potentials an), je intensiver die vorherige Stromdurchsendung war.

Andererseits tragen die durch Stromdurchgang im Kristall hervorgerufenen Änderungen dazu bei, daß zufällge Ursachen jetzt keinen starken Einfluß auf die Eigenschaften des Präparats mehr ausüben, was die unter diesen Bedingungen eintretende Konstanz der Werte zu erklären scheint. Ein Beispiel der im allgemeinen auffallenden Reproduzierbarkeit der Resultate, die nach Vorbehandlung des Kristalls erzielt werden kann, stellt folgende mit dem zweiten Kommutator erhaltene Tabelle dar.

Tabelle 2. Quarz I. Potential des Saitenelektrometers nach Verbinden mit dem Kristall auf 0,042 sec, nach 0,005 sec nach Anlegen der Spannung in 10^{-9} Volt. $t = 35{,}0^0$.

23. Oktober 1926		26. Oktober 1926	27. Oktober 1926	28. Oktober 1926
$V = +100$ Volt	$V = -100$ Volt	$V = +100$ Volt	$V = +100$ Volt	$V = +100$ Volt
23,0	23,5	24,1	24,5	22,8
23,7	23,7	23,9	23,7	24,0
24,0	24,0	23,8	23,9	23,4
23,9	24,2	23,0	24,0	23,3
24,4	23,9	23,8	23,8	24,5
24,0	24,0	23,8	23,3	23,8
—	—	24,1	23,3	24,0
—	—	23,0	24,2	24,6
—	—	23,8	24,5	24,6
—	—	23,7	23,7	23,0
Mittel 23,8	23,9	23,7	23,9	23,8

Erneuerte Versilberungen des Kristalls blieben gleichfalls ohne Einfluß auf den gemessenen Wert. Die danach beobachteten Änderungen von 5 bis 6 % können vollkommen dem Einfluß von Nebenumständen zugeschrieben werden — so z. B. der Änderung der Fläche der Sammelelektroden.

Diese Konstanz des Anfangswertes wird jedoch nur in dem Falle beobachtet, wenn vor dem Versuch eine geraume Zeit lang durch den Kristall kein Strom geschickt war. Im entgegengesetzten Falle beobachteten wir gleich das Ansteigen des Wertes, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Diese Leitfähigkeitszunahme ist, wie durch besondere Versuche gezeigt wurde, 2 bis 3 sec nach Anlegen der Spannung an den Kristall an der Stromgröße nicht mehr nachweisbar.

Die in diesen Versuchen durch Stromdurchsendung hervorgerufene Leitfähigkeitszunahme* verschwand in einigen Stunden, und die gemessenen Größen gingen von neuem auf ihren früheren Wert zurück.

Tabelle 3. Quarz I. $t = 35{,}0^0$ C. Die Beobachtungen sind analog denjenigen der Tabelle 2, jedoch nach einer 15 min langen Pause nach Durchlassen eines Stromes von 300 Volt 1 min lang.

27. Oktober 1926. + 100 Volt.

31,8	28,3	29,8
31,7	31,3	28,3
29,3	28,3	Mittel 29,8
30,2	29,0	

Zwecks eingehenderen Studiums dieser Erscheinung wurde mit Quarz II, der vorher dem Einfluß des Stromdurchganges nicht ausgesetzt gewesen war, eine Reihe systematischer Versuche angestellt, deren Ergebnisse in Fig. 7 dargestellt sind, wobei die Ordinaten die Angaben eines

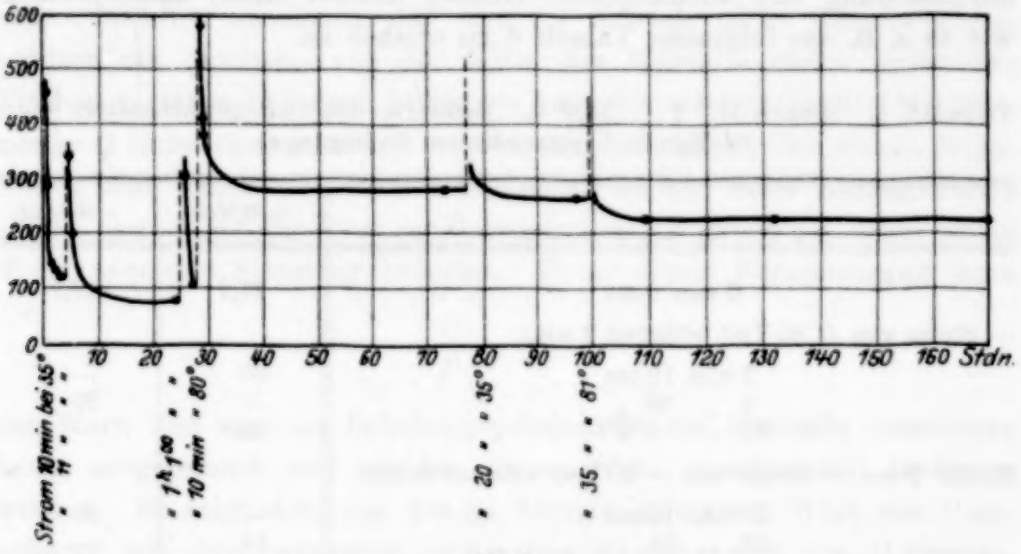


Fig. 7.

Elektrometers von 10^{-2} Volt, wie oben erläutert war, und die Abszissen die Zeit bedeuten. Wie aus der Figur zu ersehen ist, wird die Leitfähigkeit im frischen Kristall durch die Zahl 16 bemessen, und gleich der erste Stromdurchgang (in der Figur verzeichnet) rief eine scharfe Leitfähigkeitszunahme hervor, wobei diese Zunahme nach dem Versuch abnehmend nicht Null, sondern einer bestimmten Grenze zustrebt, so daß es sich hier um einen irreversiblen Vorgang der Zunahme des Anfangsstromes handelt. Von nachfolgenden unbedeutenden Änderungen ab-

* Gleich Tabelle 2 mit Hilfe des zweiten Kommutators gemessen.

sehend, können wir behaupten, daß (wie aus der rechten Seite der Figur zu ersehen ist) jede nachfolgende Stromdurchsendung schon eine rein zeitliche Leitfähigkeitszunahme auslöst. Wie wir sehen, stimmen diese Ergebnisse völlig mit den Beobachtungen an Quarz I überein. Analoge Erscheinungen wurden auch mit Quarz III beobachtet, wobei es gleichgültig war, ob dies Präparat mit Silberelektroden oder mit angeleimten Staniolelektroden versehen war. Folglich steht die Realität dieser Erscheinung über jedem Zweifel.

Es ist von Wichtigkeit hervorzuheben, daß die durch Stromdurchgang hervorgerufene Leitfähigkeitszunahme unipolar ist. Dies wurde an allen drei untersuchten Exemplaren beobachtet, allerdings nicht in gleichem Grade. Bei Quarz III trat die Unipolarität der Leitfähigkeit nur dann in Erscheinung, wenn nach Stromdurchsendung der Kristall während 5 bis 10 min geerdet war, und erreichte nur 4 bis 5 % des gesamten Wertes der Leitfähigkeit. Bei Quarz II war die Unipolarität nach Stromdurchsendung und nachfolgender Erdung äußerst scharf ausgesprochen, wie es z. B. aus folgender Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4. Quarz II. $t = 35{,}0^0$ C. Meßwerte des Saitenelektrometers unter in Tabelle 2 verzeichneten Bedingungen.

	+ 80 Volt	− 80 Volt
0 min 0 sec	17,7	17,7
— Strom von + 80 Volt während 2 min:		
2 min 10 sec	50	—
2 „ 20 „	—	20
20 „ 0 „	22	—
35 min 0 sec — Strom von — 80 Volt während 2 min:		
37 min 10 sec	—	50
37 „ 20 „	18	—

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird nach Stromdurchsendung die Leitfähigkeit für Ströme in jener Richtung, in welcher kurz vorher ein Strom geschickt wurde, bedeutend größer, wobei augenscheinlich das Entstehen der Unipolarität von der Vorgeschichte des Kristalls abhängt, also davon abhängt, ob durch ihn vorher Ströme geschickt wurden, von welcher Dauer, von welchem Gradienten usw.

Ob diese Erscheinung eine spezifische Eigenschaft des Quarzes ist, oder ob sie auch bei anderen Dielektriken beobachtet werden kann, ist mir unbekannt. Etwas Analoges im Sinne einer durch Stromdurchsendung

hervorgerufenen Unipolarität beobachtete H. H. Schiller*, allerdings unter verschiedenen Verhältnissen. Ich beabsichtige, auf diese Frage in einer besonderen Arbeit zurückzukommen.

Theoretischer Teil.

5. Als wichtigstes Ergebnis vorstehender Untersuchung muß die Feststellung der Tatsache einer raschen Stromabnahme im Quarz in den Anfangsmomenten nach Anlegen der Spannung und der Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Stromdurchgang betrachtet werden. Stehen beide Erscheinungen in einem Zusammenhang? Es ist vorläufig schwer, eine bestimmte Antwort auf diese Frage zu geben, jedoch scheint mir die Vermutung gerechtfertigt, daß es sich in diesen Erscheinungen nicht um den Prozeß der Bildung von Raumladungen handelt, über welche oben gesprochen wurde.

Wenn wir den Vorgang der Polarisationsbildung im Quarz schematisieren, nämlich annehmen, daß sich im Kristall nicht Raumladungen, sondern auf gewissen, von der Mitte des Kristalls gleich entfernten Flächen verteilte Ladungen bilden, so kann die minimale Elektrizitätsmenge Q rechnerisch bestimmt werden, die den äußeren Stromkreis durchfließen muß, damit der Strom z. B. bis zur Hälfte seines Anfangswertes abfällt bzw. damit der Wert der Gegenspannung P gleich $\frac{1}{2} V$ wird, wobei V die angelegte Spannung bedeutet. Unter dieser Voraussetzung kann

$$\frac{Q}{P} = C,$$

der Wert, den man als Polarisationskapazität des Kristalls bezeichnen kann, ausgerechnet und nachher dieser Wert experimentell bestimmt werden. Es zeigt sich, daß der im Versuch gefundene Wert von C annähernd mit dem rechnerisch bestimmten Minimalwert von C übereinstimmt, oder etwas niedriger ist, was als Bestätigung unserer Annahme angesehen werden kann.

6. Als Beweis der Richtigkeit einer Teilung der Erscheinungen im Quarz in schnelle und langsame kann noch der Umstand betrachtet werden, daß letztere in quantitativer Hinsicht gut in den Rahmen der Theorie passen, was, wie wir sehen, von ersteren nicht behauptet werden kann.

Bekanntlich erhöht der Quarz seine Leitfähigkeit unter Einwirkung von Röntgenstrahlen (siehe Einleitung). Diese Leitfähigkeitsvergrößerung

* H. H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.

fällt mit der Zeit bis Null, wobei die Geschwindigkeit dieses Vorganges von der jeweiligen Temperatur des Kristalls abhängt.

A. Schaposchnikow, der diese Erscheinung untersuchte*, fand, daß der Charakter des Fallens der erhöhten Leitfähigkeit in keinem Zusammenhang damit steht, daß die Leitfähigkeitserhöhung durch Einwirkung von Röntgen-, Ra-Strahlen, ultraviolettem Licht oder, zuletzt, einfach durch zeitliche Temperaturerhöhung bedingt war. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß es sich in allen diesen vier Fällen um ein und denselben Vorgang handelt. Vom Standpunkt der Ionenleitung kann die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit als Vermehrung der Zahl der freien Ionen im Kristall aufgefaßt werden, die sodann nach Abrechnen der Wirkung des Ionisators von neuem bis zu ihrem normalen, der gegebenen Temperatur entsprechenden Werte fällt. Mit anderen Worten ist das allmähliche Fallen der erhöhten Leitfähigkeit die Folge einer Rekombination der von ihren Plätzen unter Einwirkung des Ionisators abgerissenen überschüssigen Ionen. Da kein Grund vorliegt, das Gesetz dieser Rekombination als von demjenigen der Rekombination der Gasionen abweichend anzusehen, versuchte A. Schaposchnikow (l. c.) für die von ihm erhaltenen Kurven J. J. Thomsons** Formel anzuwenden:

$$n = \frac{n_0}{1 + kt}, \tag{3}$$

jedoch stimmten seine Beobachtungen keineswegs mit dieser Formel überein.

Es ist jedoch nicht schwer zu zeigen, daß Formel (3) a priori dieser Erscheinung nicht entsprechen kann. Wie bekannt, besteht die Ionenrekombination in Gasen in der Verbindung zweier Ionen verschiedenen Zeichens zu einem neutralen Molekül, und die Formel (3) bezieht sich außerdem auf den Fall, daß keine erneute Ionenbildung stattfindet. Jedoch nicht auf diese Weise müssen wir uns, gemäß unseren Vorstellungen über die Natur der Kristalleitfähigkeit, den Vorgang der Ionenrekombination im Kristall vorstellen. Im Kristall nämlich wird die Leitfähigkeit durch die Zahl und Beweglichkeit von Ionen beiderlei Zeichens völlig unabhängig voneinander bedingt: im Kristall sind freie Ionen diejenigen, die die Möglichkeit erhalten haben, sich zwischen anderen Ionen des Raumgitters frei zu bewegen. Wenn dies tatsächlich

* Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 423, 1910; **46**, 265, 1914.

** J. J. Thomson, Conduction of electr. through gases.

der Fall ist, so müssen wir unter dem Rekombinationsprozeß nicht nur die Wiedervereinigung positiver und negativer Ionen, sondern auch das Festhalten der Ionen an „leeren", „freien" Stellen des Raumgitters verstehen*. Dieser Prozeß muß offenbar völlig unabhängig für positive und negative Ionen vor sich gehen.

Folglich können wir im Falle des Vorhandenseins zweier Arten von Ionen verschiedenen Zeichens im allgemeinen drei unabhängige Rekombinationsprozesse erwarten, das bedeutet aber, daß die Formel, die die zeitliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit ausdrückt, drei Glieder haben kann. Die Zahl solcher offenbar vollkommen gleichartiger Glieder wird noch größer werden, falls am Prozeß des Stromdurchganges im Kristall mehr als zwei Ionenarten (Ionen der Beimengen) sich beteiligen. Ferner können diese Glieder nur dann durch Formel (3) ausgedrückt werden, wenn die gegebene Ionenart im Kristall unter gewöhnlichen Bedingungen in freiem Zustand nicht vorhanden ist.

Wenn infolge der Wärmedissoziation sich in 1 ccm des Kristalls in 1 sec q Ionen der gegebenen Art bilden, so wird für sie offenbar das Rekombinationsgesetz durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2,$$

wobei n die Ionenzahl in 1 ccm des Kristalls und α den Rekombinationskoeffizienten bedeutet. Das Integral dieser Gleichung ist, wie leicht ersichtlich,

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{\alpha q}\,t} + \dfrac{n_0 - \sqrt{\frac{q}{\alpha}}}{n_0 + \sqrt{\frac{q}{\alpha}}}}{e^{2\sqrt{\alpha q}\,t} - \dfrac{n_0 - \sqrt{\frac{q}{\alpha}}}{n_0 + \sqrt{\frac{q}{\alpha}}}},$$

wobei n_0 die Anfangszahl der Ionen bedeutet.

Dann wird die durch die gegebene Ionenart bedingte Leitfähigkeit durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\sigma' = A \frac{e^{at} + b}{e^{at} - b}, \tag{4}$$

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926.

bei verständlicher Bedeutung der Koeffizienten. Und nur im Spezialfall $q = 0$ geht die Formel (3) in (4) über.

Die endgültige Abhängigkeit der erhöhten Leitfähigkeit von der Zeit wird allgemein ausgedrückt durch eine Formel von der Art:

$$\sigma = \Sigma A_i \frac{e^{a_i t} + b_i}{e^{a_i t} - b_i} + \Sigma \frac{\alpha_i}{1 + \beta_i t}, \tag{5}$$

deren Gliederzahl, wie oben ausgeführt, von der Zahl der verschiedenen Ionenarten im Kristall abhängt.

Formel (5) wurde an von A. Schaposchnikow (l. c.) registrierten Kurven der Abnahme der Leitfähigkeit mit Röntgenstrahlen bestrahlten

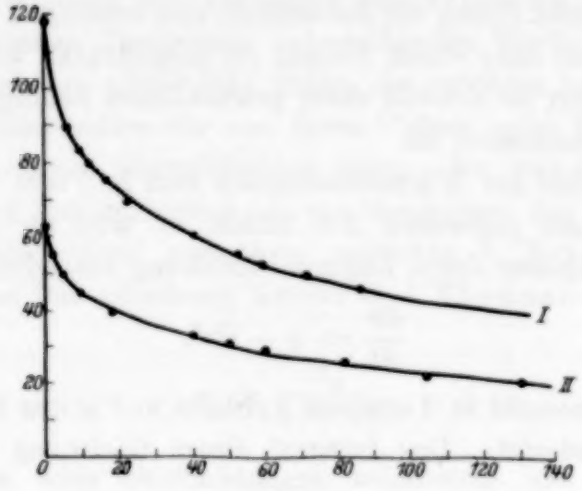


Fig. 8.

Quarzes geprüft und in guter Übereinstimmung mit den Versuchen gefunden.

In Fig. 8 entsprechen die ausgezogenen Kurven der Formel

$$\sigma = A \frac{e^{at} + b}{e^{at} - b} + \frac{\alpha}{1 + \beta t}$$

bei folgenden Werten der Koeffizienten:

I. $A = 33{,}16$, $b = 0{,}465$, $a = 0{,}012\,35$, $\alpha = 27{,}81$, $\beta = 0{,}898$

und

II. $A = 10{,}53$, $b = 0{,}6316$, $a = 0{,}005\,191$, $\alpha = 16{,}06$, $\beta = 0{,}4253$

(in willkürlichen Einheiten); die Kreise verzeichnen die experimentell gefundenen Werte.

Da sich beide Kurven der Fig. 8 auf ein und dasselbe Quarzexemplar beziehen, so müssen, der Theorie gemäß, die Koeffizienten voneinander

nicht unabhängig sein, was in Wirklichkeit jedoch nicht beobachtet wird. Jedoch ist schon aus dem Verlauf der Kurven zu ersehen, daß sie nicht einem gleichen Grenzwert zustreben, wie es in unserer Erörterung vorausgesetzt wurde. Der Grund dafür scheint darin zu liegen, daß Röntgenstrahlen gewisse irreversible Änderungen im Quarz hervorrufen, was eine Änderung der Kristallkonstanten zur Folge hat*.

Oben wurde ausgeführt, daß die durch Stromdurchgang hervorgerufene zeitliche Leitfähigkeitserhöhung in einigen Stunden verschwindet. Es läge nahe, für diesen Vorgang eine der Formel (5) analoge zeitliche Abhängigkeit zu erwarten. Die Erwartungen trafen zu. In Fig. 9 ist die ausgezogene Kurve eine Hyperbel:

$$\sigma = \frac{\alpha}{1 + \beta t} + C;$$

bei $\alpha = 42{,}0$, $\beta = \frac{7}{90}$ und $C = 23{,}8$. Die Kreise bezeichnen die Ausschläge des Elektrometers unter den in Tabelle 2 verzeichneten Verhältnissen bei $V = 100$ Volt und $t = 35{,}0°$C, nachdem ein Strom von 200 Volt 15 min lang durch den Kristall (Quarz I) geschickt war. Die Zeit wird vom Moment der Stromunterbrechung gerechnet.

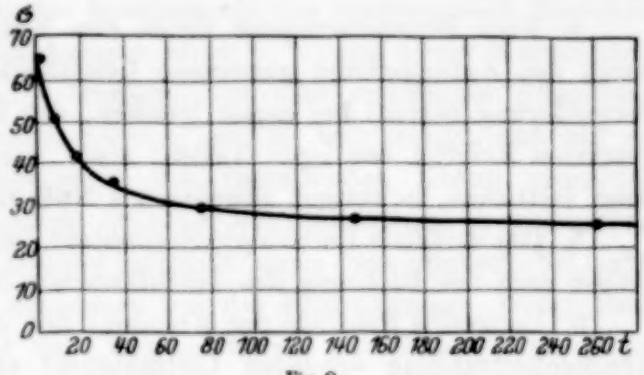


Fig. 9.

Leider stehen mir zurzeit noch keine weiteren Beobachtungen zur Verfügung, die die Anwendung angeführter Formel auf verschiedene, mit ein und demselben Kristall erhaltene Kurven rechtfertigen könnten, und damit auf die Richtigkeit der Vorstellungen zu schließen erlauben würden, auf deren Grund diese Formel abgeleitet wurde.

Zusammenfassung.

1. Hinsichtlich der Stromstärke im Quarz nach größeren Zeitintervallen nach Anlegen der Spannung wurden im allgemeinen Curies Resultate bestätigt. Mit ein und demselben Exemplar können verschiedene Kurven der zeitlichen Stromabnahme beobachtet werden, die nicht immer mit der Formel $i = \beta t^{-n}$ übereinstimmen.

* Wie mir Herr Akademiker A. Joffé liebenswürdig mitteilte, treten im Quarz nach Röntgenbestrahlung tatsächlich gewisse Flecke auf.

2. Im Intervall von 0,01 bis 10,0 sec geht eine rasche Stromabnahme vor sich. Es wurde das Fallen des Stromes bis zu ungefähr 0,2 seines Anfangswertes beobachtet. Diese anfängliche Stromabnahme ist durch Gegenspannungsbildung bedingt, deren Ursache nicht in der Bildung von Raumladungen im Innern des Kristalls zu liegen scheint. Wahrscheinlich war durch dieselbe Ursache jene Stromabnahme bedingt, die A. Schaposchnikow zur Schlußfolgerung über das Vorhandensein von Sättigungsströmen im Quarz führte.

3. Bei Abkürzung des Zeitabschnittes zwischen dem Moment des Anlegens der Spannung an den Kristall und der ersten Messung des Stromes bis zu 0,01 bis 0,02 sec war an einem Exemplar von einer Annäherung der Stromstärke an einen bestimmten Grenzwert nichts zu merken, ähnlich wie es an Glas beobachtet wird. Die zwei anderen Exemplare gestatteten die Stromkurve bis zur Ordinatenachse zu extrapolieren, jedoch stimmt dieser Anfangswert mit dem Ohmschen Gesetz nicht überein.

4. Nach Stromdurchgang durch den Kristall vergrößert sich seine durch den Anfangsstrom gemessene Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeitsvergrößerung besteht bei einem frischen, der Spannung noch nicht ausgesetzten Kristall aus zwei Teilen: einer konstanten, irreversiblen und einer zeitlichen, in einigen Stunden bis Null fallenden Vergrößerung.

5. Die zeitliche Leitfähigkeitszunahme ist unipolar, und zwar ist sie größer nach der Richtung des durchflossenen Stromes.

6. Langsame Prozesse der Abnahme der durch Stromdurchgang oder Röntgenbestrahlung erhöhten Leitfähigkeit stimmen gut mit Formeln überein, die aus der Ionentheorie abgeleitet sind.

Ein Teil vorliegender Untersuchungen ist im Phys.-Techn. Röntgeninstitut in Leningrad ausgeführt worden. Dem Direktor des Instituts, Herrn Akademiker A. Joffé, bin ich für seine liebenswürdige Hergabe der nötigen Apparate und Mittel, für zahlreiche Ratschläge und Anweisungen, wie auch für ständiges Interesse an der ganzen Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Kasan, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1927.

Über den Ursprung des auf der Atomstruktur beruhenden Magnetismus*.

Von **Kotarô Honda.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1928.)

1. In der Elektronentheorie des Magnetismus pflegt man gewöhnlich den Magnetismus auf die um den Atomkern kreisenden Elektronen zurückzuführen, von denen gleichzeitig die Lichtemission herrührt. Es ist richtig, daß kreisende Elektronen ein magnetisches Moment haben, das jeweils ihrer Geschwindigkeit und dem Radius ihrer Bahn entspricht; aber diese Elementarmagnete können nicht durch ein äußeres auf sie wirkendes Feld erregt werden. Denn wie Larmor gezeigt hat, führen diese Magnete unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes nur eine unter seinem Namen bekannte Präzessionsbewegung aus, bei der der Winkel zwischen der magnetischen Achse und dem Felde ungeändert bleibt. Daher ändert sich die Komponente des magnetischen Momentes in Richtung des Feldes beim Anlegen nicht, d. h., daß dieser Magnet nicht magnetisiert werden kann. Obgleich die hier erwähnten Elementarmagnete nicht erregt werden können, wollen wir zeigen, daß sie als Ursache für den Diamagnetismus des betreffenden Atoms anzusehen sind: Bei der Larmorpräzession behalten die Elektronen ihre ursprünglichen Bahnen und ihre Geschwindigkeit darin unverändert bei, aber diese Elektronen rotieren zusammen um die Feldrichtung. Durch diese letztere Bewegung entsteht der Diamagnetismus der Atome. Ist Θ der Winkel zwischen der Achse eines Bahnelektrons (e, m, r) und der Richtung des Feldes H, so läßt sich zeigen, daß der von dem rotierenden Elektron herrührende Diamagnetismus die Größe

$$\Delta M = -\frac{e^2 r^2}{4m}\left(\cos^2\Theta + \frac{1}{2}\sin^2\Theta\right)H$$

hat.

Man muß also schließen, daß sich Ferro- und Paramagnetismus nicht durch ein System kreisender Elektronen erklären lassen, daß aber diese Elektronen die Ursache des Diamagnetismus sein können.

2. Wir wollen jetzt die Magnetisierung eines aus zwei oder mehr Atomen bestehenden Moleküls betrachten und wollen der Einfachheit

---

* Ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit wurde in der zu Tokio am 5. November 1927 abgehaltenen gemeinsamen Sitzung von 12 technischen Gesellschaften vorgelegt.

halber dazu das als Wasserstoffmolekül bekannte Modell wählen (Fig. 1). In diesem Modell bewegen sich zwei Elektronen in einer Kreisbahn auf den Endpunkten eines Durchmessers, und zwei Protonen liegen symmetrisch auf beiden Seiten der Bahnachse. Dieses System kann man als Kreisel betrachten, und daher ist seine Bewegung unter dem Einfluß eines Magnetfeldes äquivalent der eines Kreisels unter der Wirkung der Schwerkraft. Aus der Kreiseltheorie folgt, daß dieses Wasserstoffmolekülmodell im Magnetfelde eine Präzessions- und Nutationsbewegung ausführen muß.

Fig. 1.

Nun stellt die Nutation eine periodische Bewegung der magnetischen Achse des Moleküls zwischen einem Anfangswinkel Θ und einem Winkel, der kleiner als Θ ist, dar und trägt daher in bestimmtem Maße zur Magnetisierung bei. Andererseits hat, wie schon gezeigt wurde, die Präzessionsbewegung keine Beziehung zur Magnetisierung, sondern ist die Ursache für einen gewissen Betrag von Diamagnetismus. Daher besteht der gesamte Magnetisierungseffekt in der Differenz der beiden von der Nutations- und Präzessionsbewegung herrührenden Magnetisierungen.

Das magnetische Moment M und das Impulsmoment p des kreisenden Elektrons sind durch

$$M = \frac{2\pi e r^2}{T} \quad \text{bzw.} \quad p = \frac{4\pi m r^2}{T}$$

gegeben, wo T die Periode der Bahnbewegung bedeutet. Darum ist

$$p = \frac{2m}{e} M.$$

Das magnetische Moment ist also proportional dem Impulsmoment. Aber aus der Kreiseltheorie ergibt sich, daß das Impulsmoment des Systems in der Feldrichtung durch dessen Wirkung nicht verändert wird, was also auch für die Magnetisierungskomponente gelten muß, so daß das Modell nicht magnetisch erregbar sein kann. Mit anderen Worten, die Magnetisierung durch die Nutation ist gleich und entgegengesetzt der durch die Präzession.

In dieser Theorie wurde angenommen, daß die Bahnbewegung der Elektronen in keiner Weise durch Anlegen eines Feldes berührt wird, während sie in Wirklichkeit eine geringe Geschwindigkeitsänderung erleidet, so daß diese Änderung den Diamagnetismus der Moleküle bedingt. Es folgt also auch hier, daß das zweiatomige Molekül durch das Feld nicht magnetisiert werden kann, sondern Diamagnetismus zeigt.

Im allgemeinen wird angenommen, daß das oben benutzte Wasserstoffmolekülmodell paramagnetisch ist; aber dieser Schluß ist auf keine dynamische Elektronentheorie gegründet und nur eine Folgerung aus der Annahme des Verteilungsgesetzes von P. Langevin.

3. Bisher haben wir gezeigt, daß die optischen Elektronen zwar die Ursache für den Diamagnetismus der Atome, nicht aber für ihren Para- oder Ferromagnetismus sein können. Woher stammt dann dieser letztere Magnetismus? Ich meine, daß er auf die im Innern des Atomkerns sehr schnell umlaufenden Elektronen zurückzuführen ist.

Alle Atome bestehen aus einem Kern und einem System von Bahnelektronen, während der Kern selbst ebenfalls eine gewisse Zahl kreisender Elektronen enthält (Fig. 2), die fast gleich der Differenz zwischen Atomgewicht und Atomnummer ist. Das Vorhandensein dieser innersten Elektronen wird durch die radioaktiven Erscheinungen bestätigt; denn die β-Strahlen, die den radioaktiven Zerfall begleiten, sind nichts anderes als aus dem Kern geschleuderte Elektronen, deren außerordentlich große Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahekommt. Diese schnellsten Elektronen kreisen nach Rutherford ebenfalls auf einer äußerst kleinen Bahn im Kern und werden durch eine Zahl von Protonen so zusammengehalten, daß sie auf dieser Bahn um die Kernmitte kreisen. Die Geschwindigkeit dieser Elektronen ist sehr groß, so daß, obgleich ihr Bahnradius äußerst klein ist, sie dennoch ein magnetisches Moment von vernünftiger Größe liefern können. Zum Beispiel können wir für das Eisenatom annehmen:

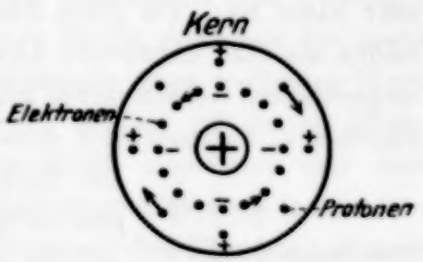


Fig. 2.

$r = 5 \cdot 10^{-14}$ cm, $v = 2 \cdot 10^{10}$ cm/sec, $e = 1{,}59 \cdot 10^{-20}$, $n = 30$;

und daher

$$M = \tfrac{1}{2} n e r v = 2{,}4 \cdot 10^{-20}.$$

Dieser Wert ist fast gleich dem beobachteten Wert von $2{,}02 \cdot 10^{-20}$ für das magnetische Moment eines Eisenatoms. Es zeigt sich also, daß die Kernelektronen das magnetische Moment der Atome erklären können.

Hier muß bemerkt werden, daß, wenn die Elektronen mit so hoher Geschwindigkeit umlaufen, der Drehimpuls des Kerns so groß ist, daß ein außerordentlich starkes Feld nur eine sehr kleine Drehung des Kerns in Richtung des Feldes hervorrufen kann, wie die Kreiseltheorie lehrt. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, nehmen wir nach Rutherford

an, daß außerhalb dieser umlaufenden Elektronen, aber noch innerhalb des Kerns, eine gewisse Zahl von Protonen auf einer Kreisbahn in entgegengesetzter Richtung umläuft, und daher der gesamte Drehimpuls der Protonen und Elektronen sich fast aufhebt. Solch ein Atom sucht sich in einem magnetischen Felde zu richten, analog der Bewegung eines Stromkreises aus Metalldraht, der einen elektrischen Strom führt, d. h. es benimmt sich wie ein ferromagnetisches Atom.

4. Feste Körper sind im allgemeinen Kristalle oder kristallinische Substanzen, und die aufbauenden Atome sind in Raumgittern angeordnet; sie führen thermische Bewegungen aus, deren Amplitude mit steigender Temperatur wächst. Für die Ferromagnetica muß man annehmen, daß infolge der Struktur ihrer Atome der Einfluß thermischer Zusammenstöße unter diesen Atomen auf ihre Richtung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr klein ist. Da diese Atome alle ein magnetisches Moment besitzen, bilden sie eine ungeheure Anzahl elementarer Gruppen, in deren jeder die magnetischen Achsen durch gegenseitige Beeinflussung die gleiche Richtung einnehmen, entsprechend dem Minimum der potentiellen Energie. Aber die Richtung der magnetischen Achse ändert sich von Gruppe zu Gruppe (Fig. 3), so daß sie im Durchschnitt gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt ist; wenn kein äußeres Feld auf die Substanz wirkt, verschwindet also das gesamte magnetische Moment. Andererseits wird im Falle der para- oder diamagnetischen Substanzen angenommen, daß der thermische Effekt auf die Orientierung der Atome so groß ist, daß in jedem Augenblick die Verteilung der magnetischen Achsen dieser Atome im ganzen gleichförmig in jeder Richtung ist, im Gegensatz zu dem obigen Fall der ferromagnetischen Körper.

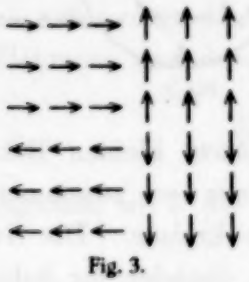


Fig. 3.

Wie wir schon bemerkten, ist bei den ferromagnetischen Substanzen sowohl der resultierende Drehimpuls des Kerns als auch der thermische Effekt sehr klein oder Null, weswegen sich unter der Einwirkung des Feldes die Atome leicht in die Feldrichtung gegen ihre gegenseitigen Kräfte drehen und so die Erscheinung des Ferromagnetismus liefern. Diese Theorie läuft also auf die Ewingsche Molekulartheorie des Magnetismus hinaus. Bei den paramagnetischen Substanzen nehmen wir für den resultierenden Drehimpuls des Atomkerns einen bestimmten großen Wert an, weswegen im magnetischen Felde sein Kreiseleffekt im Verein mit der thermischen Bewegung die Atome weitgehend an der Einstellung in die Feldrichtung hindern wird. Bei den diamagnetischen Substanzen

heben sich die Drehimpulse im Kern nur sehr unvollständig auf; infolgedessen ist der Kreiseleffekt so groß, daß durch Anlegen eines starken Feldes der Kern nicht meßbar gerichtet wird. Andererseits werden die äußeren oder optischen Elektronen Larmorpräzessionen ausführen und so zu Diamagnetismus führen, wie es im vorigen Abschnitt angegeben wurde. In meiner Theorie haben daher auch die diamagnetischen Atome jedes ein endliches magnetisches Moment, das mit den der anderen vergleichbar ist; sie können aber wegen ihres großen Drehimpulses nicht magnetisiert werden. Dagegen entsteht durch die optischen Elektronen Diamagnetismus.

Kurz gesagt, die Atomkerne aller Elemente haben also jeder ein magnetisches Moment, das durch die Zahl der Kernelektronen und deren Geschwindigkeit gegeben ist. In einem ferromagnetischen Atom heben sich die Drehimpulse im Kern, die von den Elektronen und Protonen stammen, fast auf; in einem paramagnetischen Stoffe geschieht das nicht so weitgehend, so daß der resultierende Drehimpuls einen endlichen Wert hat; im Falle eines diamagnetischen Körpers endlich ist dieser Drehimpuls außerordentlich groß, weswegen der Stoff, abgesehen von dem Diamagnetismus der äußeren Elektronen, nicht magnetisierbar ist.

5. Im vorangehenden haben wir den Ursprung des Paramagnetismus in den Kernelektronen gesucht, wobei der Drehimpuls des Kerns als Widerstand gegen die Magnetisierung wirkt. Bei der tatsächlichen Magnetisierung wirkt die Temperatur in derselben Richtung wie der Drehimpuls des Kerns, d. h. die Temperatur setzt der durch das Feld bedingten Richtung des Kerns einen Widerstand entgegen. Die Frage, wieweit die Magnetisierung durch die Temperatur beeinflußt wird, ist zuerst von P. Langevin* statistisch für ein zweiatomiges Gas gelöst worden. Er nahm an, daß sämtliche Gasmoleküle ein konstantes magnetisches Moment besitzen, und daß unter dem Einfluß des Magnetfeldes die magnetischen Achsen bestrebt sind, sich in die Feldrichtung einzustellen, daß sie aber daran durch thermische Zusammenstöße untereinander verhindert werden. Er setzt für die Richtungsverteilung dieser magnetischen Moleküle

$$dn = Ke^{\frac{MH\cos\alpha}{rT}} dS,$$

$$dS = 2\pi \sin\alpha d\alpha,$$

wo H und M Magnetfeld bzw. magnetisches Moment des Moleküls, α den Winkel zwischen ihnen, r die auf ein Molekül bezogene Gaskonstante,

* Ann. chim. phys. (8) 5, 70, 1905.

T die absolute Temperatur und K eine Konstante bedeuten. dn ist die Anzahl Moleküle, deren magnetische Achsen zwischen den Kegeln mit den Öffnungswinkeln α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Nach einigen Rechnungen erhielt er den folgenden wohlbekannten Ausdruck für die Magnetisierungsintensität I:

$$I = \frac{I_0^2 H}{3rNT} \quad \text{oder} \quad \varkappa = \frac{I_0^2}{3rNT},$$

wo I_0 den Sättigungswert der Magnetisierung und N die Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit bedeuten.

Wenn wir annehmen, daß jedes der oben betrachteten magnetischen Moleküle eine kinetische Rotationsenergie rT besitzt, und auf die Magnetisierung des Gases die Kreiseltheorie anwenden*, bekommen wir genau denselben Ausdruck. Daraus läßt sich schließen, daß die Annahme der Langevinschen Verteilungsfunktion für jedes Molekül gleichbedeutend ist mit der Annahme einer Rotation des Moleküls um seine magnetische Achse mit der Energie rT.

6. In einem festen Körper sind die Atome längs eines für den Stoff charakteristischen Raumgitters verteilt und üben gegenseitig aufeinander Kräfte aus. Setzt man sie einem äußeren Felde aus, so verhindert sie diese gegenseitige Beeinflussung an der Einstellung in die Feldrichtung. Daher ist die statistische Berücksichtigung dieser Wirkung gleichbedeutend mit einer Vermehrung der kinetischen Energie um den Betrag φ.

Wenn nun auch die Atome des festen Körpers keine freie Rotation ausführen können, so sind doch kreisende Schwingungen um ihre magnetischen Achsen infolge der thermischen Zusammenstöße sehr wahrscheinlich. Bei gewöhnlichen Temperaturen wird die Amplitude dieser Schwingung und damit ihre Energie im allgemeinen als klein gegen die der freien Rotation angenommen; sie soll aber mit steigender Temperatur zunehmen. Diese Schwingungsenergie möge allgemein mit srT bezeichnet werden; s ist ein kleiner Bruch, der von der Art oder der Gestalt der Atome abhängt; es kann auch von der Temperatur abhängen, derart, daß für sehr hohe Temperaturen $s = 1$ gilt.

Nennen wir nun also die Energie, die dem resultierenden Drehimpuls des Kerns entspricht, Q, so beträgt die gesamte zum Kern eines Atoms gehörende Energie $srT + Q$. Daher können wir nach der

* K. Honda und J. Okubo, Sci. Rep. 7, 141, 1918.

Langevinschen statistischen Theorie für den festen paramagnetischen Körper ansetzen

$$dn = Ke^{\frac{MH\cos\alpha}{srT+Q+\varphi}} dS$$

und erhalten durch eine ähnliche Rechnung wie für das Gas

$$I = \frac{I_0^2 H}{3N(srT+Q+\varphi)}$$

oder

$$\varkappa = \frac{I_0^2}{3N(srT+Q+\varphi)}$$

Q ist im allgemeinen sehr groß und temperaturunabhängig; φ ist konstant oder nimmt mit steigender Temperatur ein wenig ab. Daher können wir diese Gleichung auch in die Form

$$\varkappa(T+\Delta) = \text{const}$$

kleiden, wo Δ konstant oder nur in sehr geringem Maße temperaturabhängig ist. Dies ist eine sehr wohlbekannte Beziehung, die durch viele Versuche bestätigt ist.

Unter Umständen kann srT für einige Stoffe sehr klein sein; dann erhalten wir unter Vernachlässigung des ersten Gliedes

$$\varkappa = \frac{I_0^2}{3N(Q+\varphi)}.$$

Hier ist die Suszeptibilität fast von der Temperatur unabhängig oder nimmt wegen φ mit steigender Temperatur etwas zu. Dieser Fall wird experimentell oft gefunden.

7. P. Langevin hat als erster die Elektronentheorie des Diamagnetismus* entwickelt und eine Gleichung dafür aufgestellt. Ohne seiner Ableitung zu folgen, wollen wir den Fall eines einzelnen Elektrons betrachten, das auf einer Kreisbahn umläuft. Wie schon im ersten Teile gezeigt wurde, verursacht die Larmorpräzession unter dem Einfluß eines Magnetfeldes H ein diamagnetisches Moment von dem Wert

$$\Delta M = -\frac{e^2 r^2}{4m}(\cos^2\Theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta) H.$$

Sind in der Volumeneinheit dn kreisende Elektronen vorhanden, deren magnetische Achsen mit der Feldrichtung Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ bilden, so beträgt die Magnetisierung

$$I = \frac{e^2 r^2}{4m}(\cos^2\Theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta) H\, dn.$$

* Ann. chim. phys., l. c.

Integriert gibt das

$$I = -\frac{nm}{6}\left(\frac{e}{m}\right)^2 r^2 H$$

oder

$$\varkappa = -\frac{nm}{6}\left(\frac{e}{m}\right)^2 r^2.$$

Sind in jedem Atom mehrere Elektronen mit verschiedenen Bahnradien vorhanden, so gilt

$$\varkappa = -\frac{nm}{6}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum r^2,$$

wo Σ über die verschiedenen Bahnen in einem Atom zu erstrecken ist.

Wie wir oben zeigten, wird der Diamagnetismus durch die äußeren oder optischen Elektronen verursacht, weswegen der Effekt auch bei der Magnetisierung eines paramagnetischen (oder ferromagnetischen) Stoffes vorhanden sein muß, wenn er auch im allgemeinen sehr klein gegen diese letzteren Effekte sein wird. Daher gilt für den allgemeinsten Fall für die magnetische Suszeptibilität

$$\varkappa = \frac{I_0^2}{3N(srT + Q + \varphi)} - \frac{nm}{6}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum r^2.$$

Bezeichnen $\varkappa_p$ und $\varkappa_d$ die para- bzw. diamagnetischen Suszeptibilitäten, so gilt

$$\varkappa = \varkappa_p - \varkappa_d.$$

Also stellt die tatsächlich beobachtbare Suszeptibilität $\varkappa$ die Differenz zwischen $\varkappa_p$ und $\varkappa_d$ dar, die sowohl positiv als auch negativ sein kann, je nachdem, ob $\varkappa_p \gtrless \varkappa_d$. In jedem Falle hat jedes Atom ein bestimmtes magnetisches Moment.

Da der Langevinsche Diamagnetismus nur von der Bahnbewegung der äußeren Elektronen abhängt, wird er von der Temperatur kaum beeinflußt, während der tatsächlich beobachtete, der die Differenz zwischen Para- und Diamagnetismus darstellt, sich manchmal mit der Temperatur ändern kann wegen des paramagnetischen Anteils. So ist die Abnahme des Diamagnetismus mit steigender Temperatur wahrscheinlich auf ein Wachsen des Paramagnetismus zurückzuführen, das durch die allmähliche Abnahme der gegenseitigen Beeinflussung mit steigender Temperatur verursacht wird.

8. Wir wollen jetzt die Änderung der magnetischen Suszeptibilität bei allotropen Umwandlungen oder beim Schmelzvorgang betrachten. In dem ersten Ausdruck für $\varkappa_p$ sind I_0 und Q Konstanten, die für den Kern des Atoms charakteristisch sind und daher bei diesen Zustandsänderungen unverändert bleiben; aber s und φ ändern sich bei der allotropen Um-

wandlung mehr oder weniger, indem beide wachsen, wenn der Vorgang mit einer Volumenkontraktion verbunden ist, und umgekehrt. Beim Schmelzen nimmt s immer zu und φ wird Null, so daß $srT + \varphi$ sowohl zunehmen als auch abnehmen kann; in den meisten Fällen wird dieser Unterschied aber positiv sein.

Bezüglich des diamagnetischen Anteils $\varkappa_d$ ändert sich, abgesehen von Σr^2, nichts mit der Umwandlung oder dem Schmelzen. In festen Körpern ist der Bahnradius der Elektronen vergleichbar mit den Gitterabständen; wenn also dieser Radius dem Abstand gleich oder größer wird, können Elektronen auf dem äußersten Ringe durch benachbarte Atome von ihrer Bahn abgelenkt werden und als freie Elektronen zwischen den Atomen wandern, so daß diese Elektronen die Hauptrolle bei der Elektrizitätsleitung spielen. Dieser geniale Gedanke stammt von K. Höjendahl und J. F. Frenkel*. Wenn also bei einer allotropen Umwandlung oder beim Schmelzen eine Volumenverminderung eintritt, nimmt die relative Anzahl freier Elektronen gegen die der gebundenen zu; bei Volumenvermehrung tritt das Gegenteil ein. Im ersten Falle muß Σr^2 oder der Langevinsche Diamagnetismus kleiner werden und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit wachsen; im zweiten Falle muß der Diamagnetismus wachsen und die Leitfähigkeit abnehmen.

Um diese Folgerungen mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zu vergleichen, wollen wir zuerst die paramagnetischen Stoffe betrachten, bei denen der diamagnetische Teil vernachlässigt werden kann. Es ist bekannt, daß Eisen zwei allotrope Umwandlungen, bei 910° und 1400° erleidet; die erstere wird die A_3-Umwandlung, die zweite die A_4-Umwandlung genannt. Mit der ersten ist eine Volumenverminderung und eine Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität verbunden, während die zweite von einer Volumenvermehrung und einer Zunahme der Suszeptibilität begleitet wird. Diese Tatsachen stimmen mit den Forderungen unserer Theorie überein; denn bei einer Volumenkontraktion wird s wegen der größeren Zahl thermischer Zusammenstöße wachsen. Bezüglich des elektrischen Widerstandes fanden Burgess und Kelberg eine Abnahme des Widerstandes bei der Umwandlung entsprechend dem oben Abgeleiteten. Die Widerstandsänderung im Punkte A_4 ist bisher noch nicht bestimmt worden; nach der Theorie müßte ein Zuwachs auftreten.

* K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924; J. F. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

Betrachten wir jetzt den Fall der diamagnetischen Suszeptibilität, in dem das erste paramagnetische Glied als vernachlässigbar behandelt werden kann. Thallium ist diamagnetisch und erleidet bei 225° eine allotrope Umwandlung, die von einer Volumenkontraktion begleitet ist; daher sollten die diamagnetische Suszeptibilität und der elektrische Widerstand numerisch kleiner werden. Diese Forderung stimmt mit den Versuchsergebnissen überein. Auch graues Zinn wandelt sich bei 18° in weißes unter großer Kontraktion und merklicher Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität um.

Schließlich wollen wir den Schmelzvorgang betrachten. Beim Schmelzen vermehrt sich im allgemeinen das Volumen der chemischen Elemente mit Ausnahme von Wismut und Antimon. Daher muß die paramagnetische Suszeptibilität im allgemeinen beim Schmelzen abnehmen, da $srT + \varphi$ im allgemeinen zunimmt; dies wird vom Versuch bestätigt. Bei den meisten diamagnetischen Elementen nimmt die diamagnetische Suszeptibilität etwas ab infolge der entgegengesetzten Änderungen der beiden Größen $\varkappa_p$ und $\varkappa_d$; aber in einigen wenigen Fällen, wie bei Gold und Silber, nimmt sie beim Schmelzen zu. Für diese Elemente wächst der elektrische Widerstand beim Schmelzen wegen der Verminderung der reien Elektronen durch die Volumenvergrößerung. Wismut und Antimon ziehen sich beim Schmelzen zusammen, weswegen der elektrische Widerstand durch die Vermehrung der freien Elektronen erheblich abnimmt. Aus dem gleichen Grunde vermindert sich auch die diamagnetische Suszeptibilität deutlich beim Schmelzen, wie Versuche gezeigt haben.

Ich habe für die chemischen Elemente die Suszeptibilität gegen die Atomnummer aufgetragen. In dieser Kurve bilden die para- und diamagnetischen Suszeptibilitäten der Elemente einen kontinuierlichen Linienzug, der die Abszisse schneidet, obgleich diese beiden Arten von Magnetismus ganz verschiedenen Ursprungs sind. Dieser merkwürdige Umstand findet aber leicht seine Erklärung aus der Beziehung $\varkappa = \varkappa_p - \varkappa_d$, ohne daß eine weitere Auseinandersetzung nötig wäre.

Daß eine diamagnetische Verbindung aus zwei paramagnetischen Atomen und eine paramagnetische Verbindung aus zwei diamagnetischen Atomen möglich ist, läßt sich auch aus unserer Theorie erklären. Denn nach der Theorie soll in diamagnetischen Atomen der Drehimpuls sehr groß sein; aber bei der Bildung des Moleküls aus diesen Atomen kann die Resultierende sehr viel kleiner werden, so daß das Molekül jetzt paramagnetisch erscheint. Andererseits können sich die Drehimpulse zweier paramagnetischer Atome, die nicht so groß wie die der diamagnetischen

sind, zu einer solchen Größe zusammensetzen, daß ein diamagnetisches Molekül entsteht.

Eine ähnliche Erklärung genügt auch für die Bildung einer ferromagnetischen Substanz aus para- oder diamagnetischen Elementen. Wenn zwei oder mehr Atome, deren Kerne jeder einen großen Drehimpuls besitzt, sich zu einem Molekül zusammenfügen, so kann der resultierende Drehimpuls des Kernsystems sehr klein werden; die entstehende Substanz wird ferromagnetisch.

Bei den ferromagnetischen festen Körpern verursacht die Magnetisierung eine Drehung der Kerne nach der Feldrichtung, und wenn das Feld sehr stark ist, so weisen alle Kernmagnete in die Feldrichtung. Aber die äußeren oder optischen Elektronen führen eine Larmorpräzession aus, die allerdings nicht so frei wie in einem einzelnen Atom verlaufen wird und für einige Elektronen durch den Einfluß der Nachbaratome ganz unterdrückt werden kann. Jedenfalls können bei der Magnetisierung die Bahnebenen der optischen Elektronen nicht merklich polarisiert werden. Hieraus erklärt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Streuung von Röntgenstrahlen durch Eisen auch durch ein sehr starkes Feld nicht im geringsten beeinflußt wird.

Die auf den vorhergehenden Seiten auseinandergesetzte Theorie des Magnetismus erklärt sehr befriedigend viele beobachtete Tatsachen über Ferro-, Para- und Diamagnetismus und kann als die vollständigste unter den bisher vorgeschlagenen betrachtet werden.

Zur Theorie des Kerr- und Faradayeffekts in Gasen.

II. Quadratische Effekte.

Von **R. de L. Kronig** in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Februar 1928.)

Die in Teil I dieser Arbeit beschriebene Methode wird benutzt, um die in den Feldstärken E und H quadratischen Glieder der Differenzen der Brechungsindizes eines Gases im elektrischen oder magnetischen Felde zu berechnen. Die so erhaltenen Formeln werden auf zweiatomige Gase mit permanentem elektrischen Moment und Elektronendrehimpuls angewandt und die Resultate mit der Erfahrung verglichen.

Einleitung. In zwei früheren Arbeiten* wurden mit Hilfe der Störungsrechnung die Differenzen der Brechungsindizes eines Gases im elektrischen bzw. magnetischen Felde bis zu den in den Feldstärken E und H linearen Gliedern ausgedrückt durch die für das ungestörte System charakteristischen Größen. Es bietet keine Schwierigkeiten, das dort verwendete Verfahren auch zur Bestimmung der in den Feldstärken quadratischen Glieder zu benutzen, indem man die Reihenentwicklungen (7) in die Gleichungen (5) und (6) einsetzt. Als quadratische Glieder in (5) und (6) erhält man so:

$$(n_\varrho - n_\lambda)_2 = -\frac{8\pi\nu N E^2}{h S_0} \sum_s e^{-W_s^0/kT}$$

$$\cdot \Bigg\{ \Bigg[-\frac{W_s^{(2)}}{kT} + \frac{(W_s^1)^2}{2k^2T^2} \Bigg] \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$- \frac{W_s^1}{kT} \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's) + \mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$+ \frac{2\,W_s^1}{kT} \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\nu_0(ss')\,\nu_1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$+ \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's) + \mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^{(2)}(s's) + \mathfrak{P}_x^{(2)}(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$- 2 \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\nu_0(ss')\,\nu_1(ss')\,(\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's) + \mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's))}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$- 2 \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\nu_0(ss')\,\nu_2(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg]$$

$$+ \Bigg[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{(3\nu_0^2(ss') + \nu^2)\,\nu_1^2(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^3} - \sum_{s'}^{\lambda} \cdots \Bigg] \Bigg\}, \qquad (20)$$

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 508, 1927. Die Numerierung der Gleichungen in dieser Arbeit schließt sich an die dort benutzte fortlaufend an.

$$(n_\pi - n_\sigma)_s = -\frac{4\pi N E^2}{h S_0} \sum_s e^{-W_s^0/kT}$$

$$\cdot \left\{ \left[-\frac{W_s^{(2)}}{kT} + \frac{(W_s^1)^2}{2k^2T^2} \right] \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right] \right.$$

$$- \frac{W_s^1}{kT} \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') \left(\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^1(s's) + \mathfrak{P}_z^1(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's) \right)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right]$$

$$+ \frac{W_s^1}{kT} \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\left(\nu_0^2(ss') + \nu^2\right) \nu_1(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\left(\nu_0^2(ss') - \nu^2\right)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right]$$

$$+ \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') \left(\mathfrak{P}_z^1(ss')\,\mathfrak{P}_z^1(s's) + \mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^{(2)}(s's) + \mathfrak{P}_z^{(2)}(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's) \right)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right]$$

$$- \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\left(\nu_0^2(ss') + \nu^2\right) \nu_1(ss') \left(\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^1(s's) + \mathfrak{P}_z^1(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's) \right)}{\left(\nu_0^2(ss') - \nu^2\right)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right]$$

$$- \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\left(\nu_0^2(ss') + \nu^2\right) \nu_2(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\left(\nu_0^2(ss') - \nu^2\right)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right]$$

$$\left. + \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(ss') \left(\nu_0^2(ss') + 3\nu^2 \right) \nu_1^2(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\left(\nu_0^2(ss') - \nu^2\right)^3} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right] \right\}. \qquad (21)$$

Die Punkte hinter dem zweiten Summenzeichen in jeder eckigen Klammer der Gleichungen (20) und (21) bedeuten, daß dort derselbe Ausdruck wie hinter dem ersten Summenzeichen steht, ausgenommen, daß in Gleichung (21) bei den σ-Komponenten natürlich $\mathfrak{P}_z$ durch $\mathfrak{P}_x$ und im magnetischen Felde E durch H zu ersetzen ist. Dabei sind die Größen W^1, ν_1, $\mathfrak{P}^1$ nach Gleichung (11), (12) und (13) zu ermitteln, während $W^{(2)}$, ν_2, $\mathfrak{P}^{(2)}$ nach der Störungsmechanik* bestimmt sind durch

$$W_s^{(2)} = \sum_{s'}{}' \frac{H^1(ss')\,H^1(s's)}{h\nu_0(ss')} + H^{(2)}(ss), \qquad (22)$$

$$h\nu_2(ss') = W_s^{(2)} - W_{s'}^{(2)}, \qquad (23)$$

$$\mathfrak{P}^{(2)}(ss') = \frac{1}{h^2} \sum_{s''s'''}{}' \left[\frac{H^1(ss'')\,H^1(s''s''')\,\mathfrak{P}^0(s'''s')}{\nu_0(ss'')\,\nu_0(ss''')} \right.$$

$$\left. - \frac{H^1(ss'')\,\mathfrak{P}^0(s''s''')\,H^1(s'''s')}{\nu_0(ss'')\,\nu_0(s'''s')} + \frac{\mathfrak{P}^0(ss'')\,H^1(s''s''')\,H^1(s'''s')}{\nu_0(s''s')\,\nu_0(s'''s')} \right]$$

$$- \frac{1}{h^2} \sum_{s''}{}' \left[\frac{H^1(ss)\,H^1(ss'')\,\mathfrak{P}^0(s''s')}{\nu_0^2(ss'')} + \frac{H^1(ss'')\,H^1(s''s)\,\mathfrak{P}^0(ss')}{2\nu_0^2(ss'')} \right.$$

$$\left. + \frac{\mathfrak{P}^0(ss'')\,H^1(s''s')\,H^1(s's')}{\nu_0^2(s''s')} + \frac{\mathfrak{P}^0(ss')\,H^1(s's'')\,H^1(s''s')}{2\nu_0^2(s''s')} \right]$$

$$+ \frac{1}{h} \sum_{s''}{}' \left[\frac{H^{(2)}(ss'')\,\mathfrak{P}^0(s''s')}{\nu_0(ss'')} - \frac{\mathfrak{P}^0(ss'')\,H^{(2)}(s''s')}{\nu_0(s''s')} \right]. \qquad (24)$$

* M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, Kap. 1, § 4; Kap. 3, § 2.

Dabei ist im elektrischen Felde die Störungsenergie

$$H^1(ss') = -\mathfrak{P}^0_z(ss'), \qquad H^{(2)}(ss') = 0, \tag{25}$$

im magnetischen dagegen

$$H^1(ss') = -\mathfrak{M}^0_z(ss'), \qquad H^{(2)}(ss') = -\frac{1}{8c^2}\sum_r \frac{e_r^2 \varrho_r^2}{m_r}, \tag{26}$$

worin $\mathfrak{M}$ das magnetische Moment des Systems ist, dessen Teilchen die Ladungen e_r und die Massen m_r haben und sich im Abstande ϱ_r von einer durch den Schwerpunkt des Systems in der Richtung des magnetischen Feldes gelegten Achse befinden. Die Größe $H^{(2)}$ ist also die Störungsenergie, die von der diamagnetischen Erregung herrührt.

Wir wollen diese Formeln wieder auf das Molekülmodell anwenden, das uns schon früher beschäftigt hat. Daß es möglich ist, die Rechnungen in diesem Falle durchzuführen, beruht, wie schon einmal erwähnt wurde, wesentlich darauf, daß in den Nennern der Ausdrücke für die Größen $W^{(2)}$, $\mathfrak{P}^1$ und $\mathfrak{P}^{(2)}$ die Frequenzen auftreten, und daß dabei die Glieder mit reinen Rotationsfrequenzen alle anderen bei weitem überwiegen und allein berücksichtigt zu werden brauchen. Auch lehrt eine einfache Abschätzung, daß die Störungsenergie $H^{(2)}$ im Falle des magnetischen Feldes nur Beiträge zu den Differenzen der Brechungsindizes liefert, die so klein sind, daß sie sich der Beobachtung entziehen würden. Wir vernachlässigen sie deshalb, wodurch die Rechnung für ein magnetisches Feld derjenigen für ein elektrisches Feld ganz analog wird.

§ 1. Quadratischer Kerr- und Faradayeffekt in zweiatomigen Gasen. Wenn man zunächst in Gleichung (20) vermittelst der Gleichungen (11) bis (13), (22) bis (26) die Größen des gestörten Systems durch die des ungestörten ausdrückt, so sieht man ohne große Rechnung, daß in jeder der eckigen Klammern der Gleichung (20) die zusammengehörigen rechts- und linkszirkularen Komponenten $ljm \to l'j'm-1$ und $lj-m \to l'j'-m+1$ stets gerade entgegengesetzte Beiträge liefern, so daß wir also als allgemeines Resultat haben:

Ein zweiatomiges Gas mit permanentem elektrischen Moment und Elektronendrehimpuls um die Kernverbindungslinie weist keinen quadratischen longitudinalen Kerr- oder Faradayeffekt auf.

Wir schreiten zur Betrachtung der transversalen Effekte. Hier könnte man mit Hilfe der Gleichung (21) den Beitrag jeder Bandenlinie durch Summation über die einzelnen Aufspaltungskomponenten bestimmen, ähnlich wie wir es früher für die linearen Effekte getan haben. Doch

würden die resultierenden Formeln unhandlich werden, so daß wir uns hier auf den praktisch wichtigen Fall beschränken wollen, wo die einfallende Frequenz hinreichend verschieden von denjenigen der Absorptionsbanden ist. Dann dürfen wir die Frequenzunterschiede innerhalb der Einzelbanden vernachlässigen. Ferner sei, gerade wie in unserer Rechnung für den linearen Faradayeffekt, vorausgesetzt, daß praktisch alle Moleküle sich in einem ^1S-Zustand l_0 befinden. Dadurch werden nur die Gase O_2 und NO, für die ja das verwendete Molekülmodell sowieso nur eine bedingte Gültigkeit hat, von der Betrachtung ausgeschlossen.

Unter diesen Annahmen verschwindet in der Gleichung (21) der Beitrag der zweiten und dritten eckigen Klammer, da für einen ^1S-Zustand $W^1 = 0$ ist. Ferner zeigt eine Schätzung, daß die erste und vierte Klammer die gleiche Größenordnung haben, die fünfte und sechste dagegen sich zu ihnen verhalten wie ν_{rot}/ν_e, die siebente sogar wie $\nu_{\text{rot}}^2/\nu_e^2$, wenn ν_{rot} eine reine Rotationsfrequenz, ν_e eine Elektronensprungfrequenz bedeutet. Wir brauchen deshalb nur die erste und vierte Klammer zu betrachten. Die Rechnung ist weniger kompliziert, als man erwartet, da sich, wenn man die Größen für das gestörte System durch die des ungestörten ausdrückt und die Beiträge aller zu einem Übergang $l_0 \to l_1$ bzw. $l_0 \to l_3$ gehörigen, von einem Zustand $l_0 j m$ ausgehenden Linien unter Vernachlässigung ihrer Frequenzunterschiede addiert, ein erheblicher Bruchteil der Glieder weghebt. In den übrigbleibenden Gliedern sind dann für die Größen des ungestörten Systems ihre expliziten, in Teil I gegebenen Ausdrücke einzusetzen, und schließlich ist über alle Zustände $l_0 j m$ sowie über alle Übergänge $l_0 \to l_1$, $l_0 \to l_2$, $l_0 \to l_3$ zu summieren. Man findet so:

$$(n_\pi - n_\sigma)_3 = -\frac{128\,\pi^5\,N\,E^2\,\mu_{l_0}^2\,I_{l_0}^2}{5\,h^5 S_0}$$

$$\cdot\Big[2\Big(-\frac{5}{36}-\frac{\alpha}{12}+A\,e^{-\frac{3}{4}\alpha}\Big)\sum_{l_1}\frac{\nu_0(l_0 l_1)\,a(l_0 l_1)\,a(l_1 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_1)-\nu^2}$$

$$-\Big(-\frac{5}{36}+\frac{\alpha}{24}+A\,e^{-\frac{3}{4}\alpha}\Big)\sum_{l_3}\frac{\nu_0(l_0 l_3)\,c(l_0 l_3)\,c(l_3 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_3)-\nu^2}\Big],$$

worin

$$A=\sum_1^\infty j\Big(\frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2}+\frac{\alpha}{4}\,\frac{2j+1}{(2j-1)(2j+3)}\Big)\,e^{-\frac{\alpha}{4}(2j-1)(2j+3)}$$

und nach (19)

$$\alpha=\frac{h^2}{8\,\pi^2\,I_{l_0}\,k\,T}$$

ist.

Ist α klein gegen 1, was bei den meisten zweiatomigen Gasen bei Zimmertemperatur zutrifft, so vereinfacht sich unser Ausdruck für $(n_\pi - n_o)_2$. Denn dann wird

$$S_0 = \sum_0^\infty (2j+1)\, e^{-\alpha j(j+1)} \sim \int_0^\infty (2j+1)\, e^{-\alpha j(j+1)}\, dj = \frac{1}{\alpha}.$$

Ferner ist

$$\left(\frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2} + \frac{\alpha}{4}\,\frac{2j+1}{(2j-1)(2j+3)}\right) e^{-\frac{\alpha}{4}(2j-1)(2j+3)}$$

$$= \left[\left(\frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+\,\cdot\,)^2} + \frac{\varepsilon}{4}\,\frac{2j+1}{(2j-1)(2j+3)}\right) e^{-\frac{\varepsilon}{4}(2j-1)(2j+3)} - \frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2}\right] + \left[\frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2} - \frac{1}{16}\int_\varepsilon^\alpha (2j+1)\, x\, e^{-\frac{x}{4}(2j-1)(2j+3)}\, dx\right],$$

wobei $0 < \varepsilon < \alpha$ sei. Diese Umformung bietet den Vorteil, daß man bei der Summation über j von 1 bis ∞ in dem Integral auf der rechten Seite Summation und Integration vertauschen darf. Der Integrand ist nämlich für positive Werte von j eine stetige Funktion von x in dem genannten Intervall, und die Reihe

$$\sum_1^\infty{}_j\, (2j+1)\, x\, e^{-\frac{x}{4}(2j-1)(2j+3)}$$

konvergiert dort gleichmäßig. Diese Reihe ist aber angenähert $1 + c_1 x + \cdots$, so daß die Integration gibt

$$\sum_1^\infty{}_j \int_\varepsilon^\alpha (2j+1)\, x\, e^{-\frac{x}{4}(2j-1)(2j+3)}\, dx = (\alpha - \varepsilon) + \frac{c_1}{2}(\alpha-\varepsilon)^2 + \cdots,$$

was für $\lim \varepsilon = 0$ gleich α + höhere Potenzen von α wird. Weiter ist

$$\sum_1^\infty{}_j \frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2} = \frac{1}{8}\sum_1^\infty{}_j \left(\frac{1}{(2j-1)^2} - \frac{1}{(2j+3)^2}\right) = \frac{5}{36}.$$

Schließlich zeigt man leicht, daß die Reihe

$$\sum_1^\infty{}_j \left[\left(\frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2} + \frac{\varepsilon}{4}\,\frac{2j+1}{(2j-1)(2j+3)}\right) e^{-\frac{\varepsilon}{4}(2j-1)(2j+3)} - \frac{2j+1}{(2j-1)^2(2j+3)^2}\right]$$

für $\lim \varepsilon = 0$ verschwindet. Wir bekommen so

$$A e^{-\frac{3}{4}\alpha} \sim \left(\frac{5}{36} - \frac{\alpha}{16}\right)\left(1 - \frac{3}{4}\alpha\right) \sim \frac{5}{36} - \frac{\alpha}{6}.$$

Es wird also für hohe Temperaturen

$$(n_\pi - n_o)_2 = \frac{\pi N E^2 \mu_{l_0}^2}{20 h k^2 T^2}\Big[4 \sum_{l_1} \frac{\nu_0(l_0 l_1)\, a(l_0 l_1)\, a(l_1 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_1) - \nu^2}$$

$$- \sum_{l_3} \frac{\nu_0(l_0 l_3)\, c(l_0 l_3)\, c(l_3 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_3) - \nu^2}\Big].$$

Im Falle des elektrischen Feldes stellt μ_{l_0} das permanente elektrische Moment des Normalzustandes dar. Verschwindet es, so wären in Gleichung (21) die fünfte, sechste und siebente Klammer zu berücksichtigen. Diese geben aber nur Beiträge einer viel kleineren Größenordnung, die kaum beobachtbar sein dürften und die wegen der am Ende der Einleitung erwähnten Vernachlässigungen doch nur eine sehr beschränkte Gültigkeit haben würden, so daß wir sie nicht diskutieren wollen. Ferner ist für einen ^1S-Zustand das permanente magnetische Moment stets Null, so daß wir im magnetischen Felde leicht meßbare Effekte überhaupt nicht erwarten dürfen. Wir können diese Ergebnisse zusammenfassen:

Für ein zweiatomiges Gas im elektrischen Felde mit einem ^1S-Zustand als Normalzustand ist bei hinreichend hoher Temperatur und einer Frequenz, die genügend verschieden von der der Absorptionsbanden ist, der mit E^2 proportionale Teil der Differenz der Brechungsindizes für parallel und senkrecht polarisiertes Licht, das sich senkrecht zum Felde fortpflanzt, proportional der Dichte und dem Quadrat des permanenten elektrischen Moments im Normalzustande, umgekehrt proportional dem Quadrat der Temperatur. Im Falle eines verschwindenden permanenten elektrischen Moments sowie im magnetischen Felde dürfte die Doppelbrechung zu klein sein, um leicht beobachtet werden zu können.

§ 2. Ergänzende Bemerkungen zu Teil I. Ehe wir zu einem Vergleich unserer Resultate mit der Erfahrung übergehen, sollen hier einige ergänzende Bemerkungen zu Teil I gemacht werden. Wie in einer anderen Arbeit* gezeigt wurde, ist unter Vernachlässigung des periodisch wechselnden Anteils der wegen der Kernrotation auf die Elektronen wirkenden Coriolis- und Zentrifugalkräfte und in Abwesenheit äußerer

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928; im folgenden als l. c. zitiert.

Felder ein Zustand ljn eines zweiatomigen Moleküls für $n \neq 0$ $2(2j+1)$-fach, für $n = 0$ $(2j+1)$-fach entartet. Es entsprechen ihm also nach der Schrödingerschen Theorie $2(2j+1)$ bzw. $(2j+1)$ linear unabhängige Eigenfunktionen. Wird, wie l. c., das Molekül durch die Koordinaten $\xi, \eta, \zeta, R, \vartheta, \varphi, \psi$ beschrieben, so sind diese Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} &f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)},\\ &f_{ljn}(\xi, -\eta, \zeta, R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi+m\psi)}, \end{aligned}\right\} \quad -j \leqq m \leqq j,$$

für $n \neq 0$,

$$f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{j0m}(\vartheta)\,e^{im\psi}, \quad -j \leqq m \leqq j,$$

für $n = 0$. Dabei besteht noch eine gewisse Willkür, indem statt der genannten $2(2j+1)$ bzw. $(2j+1)$ Eigenfunktionen $2(2j+1)$ bzw. $(2j+1)$ linear unabhängige und zueinander orthogonale lineare Aggregate von ihnen gewählt werden können. Erst durch eine Störung, die die Entartung ganz oder teilweise aufhebt, wird die Wahl solcher Aggregate vollständig oder bis zu einem gewissen Grade bestimmt.

Unseren Rechnungen haben wir nun Ausdrücke für die Amplituden des ungestörten Systems zugrunde gelegt, die einer bestimmten Wahl der Eigenfunktionen entsprechen, und zwar gerade der oben angegebenen. Wir haben aber nachzuweisen unterlassen, daß diese Funktionen auch in der Tat die von der jeweiligen Störung bedingten sind. Betrachten wir nun zuerst die Wirkung eines elektrischen Feldes, die nur für Moleküle mit zwei ungleichen Kernen merklich ist, da nur solche ein permanentes elektrisches Moment haben. Sie besteht, wie l. c. gezeigt, für $n \neq 0$ in einer in erster Näherung mit dem Felde proportionalen Aufspaltung in $2j+1$ Zustände, denen je zwei Eigenfunktionen

$$f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)},$$
$$f_{ljn}(\xi, -\eta, \zeta, R)\,\Theta_{j-n-m}(\vartheta)\,e^{-i(n\varphi+m\psi)}$$

zugeordnet sind, während sich für $n = 0$ keine Beeinflussung ergibt. In zweiter Näherung erleiden für $n \neq 0$ die Aufspaltungsterme eine mit dem Quadrat der Feldstärke proportionale Verschiebung, aber keine weitere Aufspaltung, der Zustand $n = 0$ jedoch jetzt eine Aufspaltung in j Terme mit (außer für $m = 0$) zwei Eigenfunktionen:

$$f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{j0m}(\vartheta)\,e^{im\psi},$$
$$f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{j0-m}(\vartheta)\,e^{-im\psi}.$$

Die von uns verwendeten Amplitudenformeln sind also im Falle eines elektrischen Feldes durchaus berechtigt, solange wir von der durch

die Kernrotation verursachten Aufspaltung der Terme im Falle $n \neq 0$ absehen. Sie ergaben verschwindende lineare Kerreffekte und den oben berechneten quadratischen transversalen Kerreffekt. Tritt aber eine Dublettaufspaltung der Zustände $n \neq 0$ in je zwei $(2j+1)$-fach entartete Zustände auf, so verursacht ein elektrisches Feld, wie l. c. nachgewiesen, weder lineare Aufspaltungen noch lineare Intensitätsänderungen der Bandenlinien und also auch keine linearen Kerreffekte; im Gegensatz zu dem in Teil I Gesagten. Dies liegt daran, daß dann nicht mehr die oben angegebenen Eigenfunktionen, sondern die l. c. β-symmetrisch bzw. β-antisymmetrisch genannten die wirklich auftretenden sind. Es ist deshalb das in Teil I Gesagte dahin zu korrigieren, daß **lineare Kerreffekte überhaupt nicht auftreten.**

Im magnetischen Felde wird ein Zustand $n \neq 0$ in erster Näherung auch in $(2j+1)$ Zustände mit je zwei Eigenfunktionen

$$f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)\, \Theta_{jnm}(\vartheta)\, e^{i(n\varphi + m\psi)},$$
$$f_{lj0}(\xi, -\eta, \zeta, R)\, \Theta_{j-nm}(\vartheta)\, e^{i(-n\varphi + m\psi)}$$

aufgespalten, ein Zustand $n = 0$ dagegen nicht. Doch ist zu berücksichtigen, daß bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen die Rotationszustände eines ^1S-Zustandes für gerades j und ungerades j einen verschiedenen Gewichtsfaktor haben können. was, wie Hund* zuerst gezeigt hat, die Ursache des Intensitätswechsels gewisser Banden oder des Ausfallens eines Teiles der Bandenlinien ist. Die in Teil I gegebene Formel für den linearen Faradayeffekt von Molekülen in einem ^1S-Zustand wird jedoch hiervon nicht berührt, da jeder Zustand j gerade einen seinem Gewicht proportionalen Beitrag zur magnetischen Drehung liefert.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung. In Übereinstimmung mit unseren Resultaten hat man weder bei Atomen noch bei Molekülen lineare Kerreffekte beobachtet. Auf den linearen longitudinalen Faradayeffekt in atomaren Gasen wollen wir hier ebensowenig wie in der theoretischen Diskussion eingehen; eine kritische Zusammenstellung des experimentellen Materials ist von Kuhn** gegeben worden. Für molekulare Substanzen haben Darwin und Watson*** alle bisher ausgeführten Messungen übersichtlich geordnet. Die einzigen zweiatomigen Gase, für die Messungen vorzuliegen scheinen, sind H_2, N_2, O_2****, von

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

** W. Kuhn, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. **7**, 12, 1926.

*** C. G. Darwin und W. H. Watson, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 474, 1927.

**** L. H. Siertsema, Arch. Néerl. **2**, 291, 1899; J. F. Sirks, Versl. Amsterdam **21**, 685, 1912; Phys. ZS. **14**, 336, 1913. Siehe auch Darwin und Watson, l. c.

denen das letzte, wie schon gesagt, den Voraussetzungen für unsere Ableitungen nicht genügt und sich auch empirisch anders verhält wie H_2 und N_2. Wenn man die sogenannte Verdetsche Konstante, die die Drehung der Polarisationsebene pro Zentimeter pro Gauß darstellt, vermittelst

$$V = (n_\varrho - n_\lambda)_1 \pi/\lambda H \tag{27}$$

einführt, so läßt sie sich empirisch für die Gase H_2 und N_2 durch die Bequerelsche Formel*

$$V = -\frac{\gamma e}{2 m c^2} \nu \frac{d n}{d \nu}$$

wiedergeben, wo n der Brechungsindex, γ eine nur von der Natur des Gases abhängige Konstante ist.

Der Brechungsindex des von uns diskutierten Gases ist in unserer Bezeichnungsweise in genügender Entfernung von den Absorptionsbanden gegeben durch

$$n - 1 = -\frac{\pi N}{3 h}\left[4 \sum_{l_1} \frac{\nu_0 (l_0 l_1)\, a (l_0 l_1)\, a (l_1 l_0)}{\nu_0^2 (l_0 l_1) - \nu^2} + \sum_{l_3} \frac{\nu_0 (l_0 l_3)\, c (l_0 l_3)\, c (l_3 l_0)}{\nu_0^2 (l_0 l_3) - \nu^2}\right],$$

während nach Teil I und Gleichung (27)

$$V = \frac{2 \pi e N \nu^2}{3 h c^2 m} \sum_{l_1} \frac{\nu_0 (l_0 l_1)\, a (l_0 l_1)\, a (l_1 l_0)}{[\nu_0^2 (l_0 l_1) - \nu^2]^2}$$

ist. Es soll also wirklich die Bequerelsche Formel genau gelten, vorausgesetzt, daß die Übergänge $l_0 \to l_3$ verschwindende Amplituden c haben, und zwar wird dann $\gamma = \frac{1}{2}$. Sind die c nicht Null, so dürfte die Bequerelsche Formel immer noch angenähert gelten, da die Absorptionsbanden $l_0 \to l_3$ gewöhnlich in der Nähe der Absorptionsbanden $l_0 \to l_{12}$ liegen werden. Ihre Anwesenheit bedingt dann einen Wert $\gamma < \frac{1}{2}$.

Was den Absolutwert von γ anbelangt, so stimmt das Experiment mangelhaft mit der Theorie überein. Für H_2 scheint γ einen Wert nahe an 1 zu haben, für N_2 den Wert 0,6, während nach der Theorie nur Werte von $\gamma \leqq \frac{1}{2}$ möglich sein sollen. Die Erklärung hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, daß vom Normalzustande auch Übergänge nach Zuständen möglich sind, die einer Loslösung des Elektrons vom Molekül, d. h. einer kontinuierlichen Absorption, entsprechen; für solche Zustände ist unsere Annahme nicht mehr erfüllt, daß der Drehimpuls der Elektronenbahnen um die Kernverbindungslinie gequantelt sei. Beim Wasserstoff wissen wir sogar aus der Dispersionsformel, daß die Absorption zu einem wesentlichen Teil im kontinuierlichen Spektrum liegt.

* H. Bequerel, C. R. **125**, 679, 1897.

Der transversale quadratische Kerreffekt in Gasen ist von Szivessy* untersucht worden, allerdings leider nicht für zweiatomige Gase, sondern nur für SO_2, NH_3 und CO_2. Führt man die Kerrsche Konstante B ein, die durch

$$B = (n_\pi - n_o)_2/\lambda E^2 \tag{28}$$

definiert ist und die die Verzögerung der außerordentlichen gegen die ordentliche Welle im doppelbrechenden Gase in Wellenlängen pro Zentimeter pro Einheit der Feldstärke mißt, so ist B nach Gleichung (28) und unserer Formel für $(n_\pi - n_o)_2$ im Falle hoher Temperaturen und für Frequenzen genügend verschieden von den Absorptionsfrequenzen gegeben durch

$$B = \frac{\pi \nu N \mu_{l_0}^2}{20 c h k^2 T^2}\left[4\sum_{l_1}\frac{\nu_0(l_0 l_1)\,a(l_0 l_1)\,a(l_1 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_1)-\nu^2} - \sum_{l_3}\frac{\nu_0(l_0 l_3)\,c(l_0 l_3)\,c(l_3 l_0)}{\nu_0^2(l_0 l_3)-\nu^2}\right].$$

Wenn die Übergänge $l_0 \to l_3$ verschwindende Amplituden haben, erhalten wir eine Beziehung zwischen B und $n-1$, nämlich

$$B = -\frac{3\nu\mu_{l_0}^2(n-1)}{20 c k^2 T^2}.$$

Verschwinden diese Amplituden nicht, so können wir eine Beziehung zwischen B, V und $n-1$ aufstellen, die lautet:

$$V = -\frac{e\nu}{8c^2 m}\frac{d}{d\nu}\left(n - \frac{20 c k^2 T^2}{3\nu\mu_{l_0}^2}B\right).$$

Sie enthält außer dem elektrischen Moment des Moleküls nur direkt meßbare Größen. Leider liegt für kein zweiatomiges Gas genug empirisches Material vor, um diese Gleichung zu prüfen.

Diese Arbeit ist teilweise noch im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen ausgeführt worden. Dem National Research Council und dem International Education Board sage ich Dank für die Gewährung eines Reisestipendiums.

Utrecht, Physisch Laboratorium.

* G. Szivessy, ZS. f. Phys. **26**, 323, 1924.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen.

Von **H. Ebert** in Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1928.)

Der Henningsche Apparat wird für Ausdehnungsmessungen bis zu der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hergerichtet. Der Ausdehnungskoeffizient bis zu dieser Temperatur ist an verschiedenen Metallen, Gläsern und Porzellanen, sowie Glimmer bestimmt. Die bei ersteren gefundenen Ergebnisse sind mit einer aus der Theorie der festen einatomigen Körper gefolgerten Gleichung verglichen.

Zur Messung der Ausdehnung einiger Stoffe bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ist der handliche und einfache Apparat von Henning* benutzt worden. Um seine Verwendung bei dieser Temperatur zu ermöglichen, ist er in ein besonderes Umhüllungsrohr eingebaut. Nach Einsetzen des zu untersuchenden Stabes X (s. Fig. 1) also, der bei den Versuchen im allgemeinen eine Länge von 150 mm hatte, wurde der Henningsche Apparat in das eng anschließende Glasrohr G gebracht, das in der Höhe der vertikal verlaufenden Schliffflächen S ein eingeschmolzenes, planparalleles Fenster F hatte. Nach dem Zuschmelzen am oberen Ende wurde G durch R evakuiert und mit gasförmigem Wasserstoff gefüllt. Nach dem Abschmelzen bei r ist die gesamte Anordnung in der üblichen Weise montiert.

Fig. 1.

Die hier beschriebene Apparatur unterscheidet sich von der von Grüneisen und Goens** benutzten darin, daß in der jetzigen Anordnung der auch für hohe Temperaturen verwendbare Apparat unmittelbar gebraucht werden kann. Dadurch entfallen die von Grüneisen und Goens vorgeschlagenen Änderungen, insbesondere die Notwendigkeit des Anbringens einer Teilung auf der Innenwand des dem Rohr G entsprechenden Umhüllungsrohres.

Der zu den Ausdehnungsmessungen benutzte Apparat bestand aus Quarzglas, dessen Ausdehnung als Korrektionsgröße bei Berechnung der absoluten Ausdehnung der verschiedenen Materialien zu berücksichtigen ist. Es sind für die Ausdehnung des Quarz-

* Ann. d. Phys. (4) **22**, 631, 1907.
** ZS. f. Phys. **29**, 143, 1924.

glases die in den Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gegebenen Werte nach Scheel und Heuse benutzt. Der Ausdehnungskoeffizient α für die verschiedenen Temperaturintervalle ist durch Differentiation der Scheel-Heuseschen Gleichung

$$\frac{dl}{l_0} = 0{,}362 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0{,}001813 \cdot 10^{-6}\, t^2 - 0{,}0000034 \cdot 10^{-6}\, t^3$$

nach t gewonnen und in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

t	$\alpha\, 10^7$	t	$\alpha\, 10^7$
+ 100°	+ 6,2	— 100	— 1,0
+ 50	5,3	— 150	— 4.1
0	3,6	— 200	— 7,7
— 50	+ 1,7	— 250	— 11,8

Zur Klärung der Frage, wie die Quarzgläser verschiedener Herkunft sich in bezug auf ihre Ausdehnung verhalten, sind auch Werte anderer Beobachter im folgenden zusammengestellt *. Tabelle 2 enthält Beobachtungen, die das Temperaturgebiet 100 bis — 250° umfassen. In der ersten Spalte steht außer einer fortlaufenden Nummer die Temperatur, in der zweiten der Ausdehnungskoeffizient α, in der letzten der Beobachter und, soweit bekannt, die Vorbehandlung und Herkunft des Materials.

In Fig. 2 sind die Werte von Scheel und Heuse (s. Tabelle 1) als Kurve dargestellt, während die in Tabelle 2 enthaltenen Ausdehnungskoeffizienten unter Hinzufügung der laufenden Nummer dieser Tabelle als Punkte eingetragen sind. Man erkennt, daß, abgesehen von den zwei Quarzglasstücken 6a und c, die durch ihre thermische Vorbehandlung besonders ausgezeichnet sind, die übrigen Punkte sich recht gut der Kurve anschließen. Bei allen Beobachtungen ergibt sich ein kritischer Punkt, in dem das Vorzeichen des Ausdehnungskoeffizienten wechselt. Dieser Punkt liegt bei etwa — 80°. Da ohnehin die Ausdehnung des Quarzglases sehr klein ist, wird man bei Verwendung der Scheel-Heuseschen Werte zu sehr nahe richtigen Werten gelangen. Mithin können Bedenken, wie sie Keesom ** bei Übertragung dieser Werte auf Stücke anderer Herkunft äußert, nicht wesentlich ins Gewicht fallen. Eine weitere Stütze, daß die auf diese Weise korrigierten Ausdehnungsbeträge, wie es im folgenden geschieht, zu richtigen Resultaten führen, zeigt die Über-

* Siehe W. Souder und P. Hidnert, Scient. Pap. Bureau of Standards No. 524, 1926.

** ZS. f. phys. Chem. **130**, 658, 1927.

Tabelle 2.

	t	$\alpha\,10^7$	Bemerkungen		t	$\alpha\,10^7$	Bemerkungen
1. a)	0°	+ 4,6$_0$	1. Dorsey	5.	0°	+ 4,5$_7$	5. Valentiner
	− 40	3,0$_2$	a) klar, aber nicht		− 100	− 1,5$_0$	und Wallot
	− 70	+ 0,5$_5$	durchsichtig		− 180	− 6,3$_4$	Zeiss
	− 90	− 0,6$_4$					
	− 120	− 2,9$_8$		6. a)	+ 20	+ 2,4	6. Souder
	− 160	− 6,7$_2$			0	2,0	und Hidnert
b)	0	+ 3,6$_0$	b) klar und		− 20	1,6	geschmolzen
	− 40	2,1$_1$	durchsichtig		− 40	1,2	a) hoch erhitzt
	− 80	− 0,4$_7$			− 60	0,8	
	− 120	− 2,9$_5$			− 80	0,4	
	− 160	− 6,6$_5$			− 100	− 0,1	
					− 120	− 0,5	
2. a)	+ 50	+ 4,5$_5$	2. Scheel				
	0	+ 2,1$_7$	a) amorph	b)	+ 20	+ 4,3	b) gealtert
	− 100	− 2,5$_9$	Heraeus		0	3,4	
	− 190	− 6,8$_7$			− 20	2,5	
b)	+ 50	+ 5,1$_8$	b) geschmolzen		− 40	1,7	
	0	+ 3,8$_8$	Zeiss		− 60	+ 0,8	
	− 100	− 0,9$_9$			− 80	− 0,1	
	− 190	− 7,9$_7$			− 100	− 0,9	
					− 120	− 1,8	
3.	+ 100 ··· + 30°	+ 5,3	3. Kaye				
	+ 30 ··· 0	4,2	geschmolzen	c)	+ 20	+ 5,9	c) nicht gealtert
	0 ··· − 40	3,1			0	4.3	
	− 40 ··· − 80	+ 1,4			− 20	2,6	
	− 80 ··· − 120	− 1,1			− 40	+ 1,0	
	− 120 ··· − 160	− 4,3			− 60	− 0,6	
					− 80	− 2.2	
4. a)	0°	+ 3,9$_3$	4. Dorsey		− 100	− 3,8	
	− 160	− 6,6$_1$	a) geschmolzen		− 120	− 5,5	
b)	0	+ 2,9$_7$	b) abgeschreckt				
	− 160	− 7,1$_5$					

einstimmung, die die von Kamerlingh Onnes gefundenen Werte bei Glas 16^{III} mit den später mitzuteilenden aufweisen.

Die unten aufgeführten Stoffe sind mit der angegebenen Apparatur im allgemeinen in folgendem Zyklus untersucht*: Zunächst wurde die Messung bei der Temperatur des schmelzenden Eises vorgenommen, dann bei der Temperatur der flüssigen Luft und endlich bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. Darauf wurde die Messung bei flüssiger Luft wiederholt, dann die beim flüssigen Wasserstoff und darauf nochmals bei flüssiger Luft. Zum Schluß ist wiederum der Eispunkt genommen. So konnte die Ausdehnung unmittelbar sowohl zwischen 0 und — 190° als auch zwischen 0 und — 253° bestimmt werden. Überdies ist für alle

* Zu den Beobachtungen wurde zuerst der Technische Sekretär Schrickel, später der Technische Sekretär Sperling hinzugezogen.

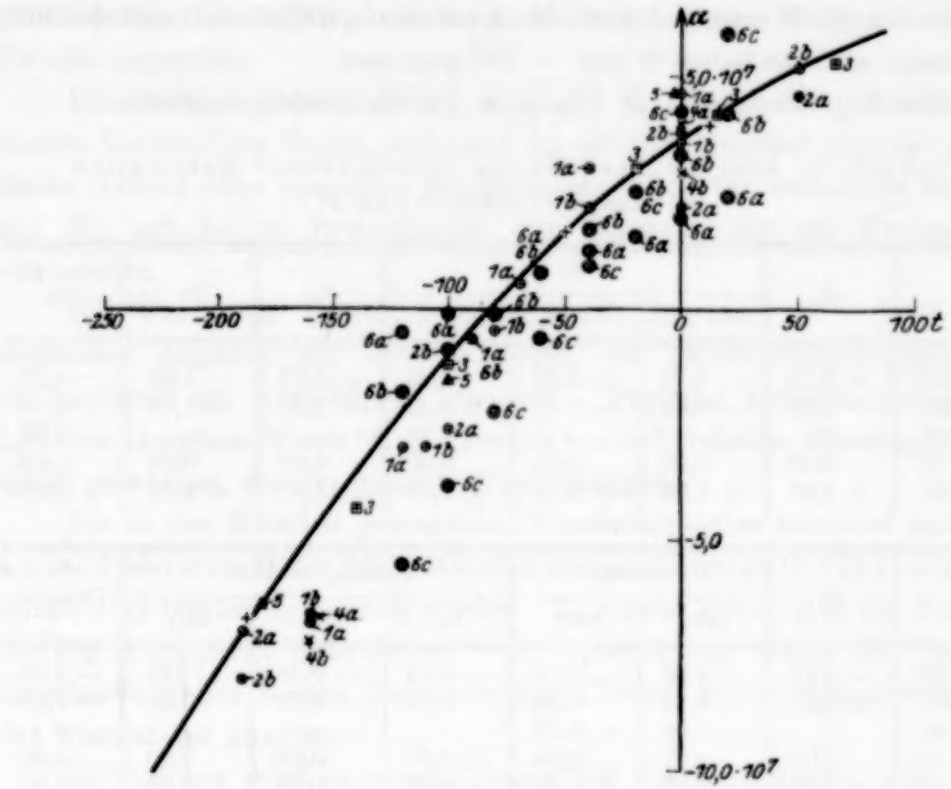


Fig. 2.
Linearer Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases.

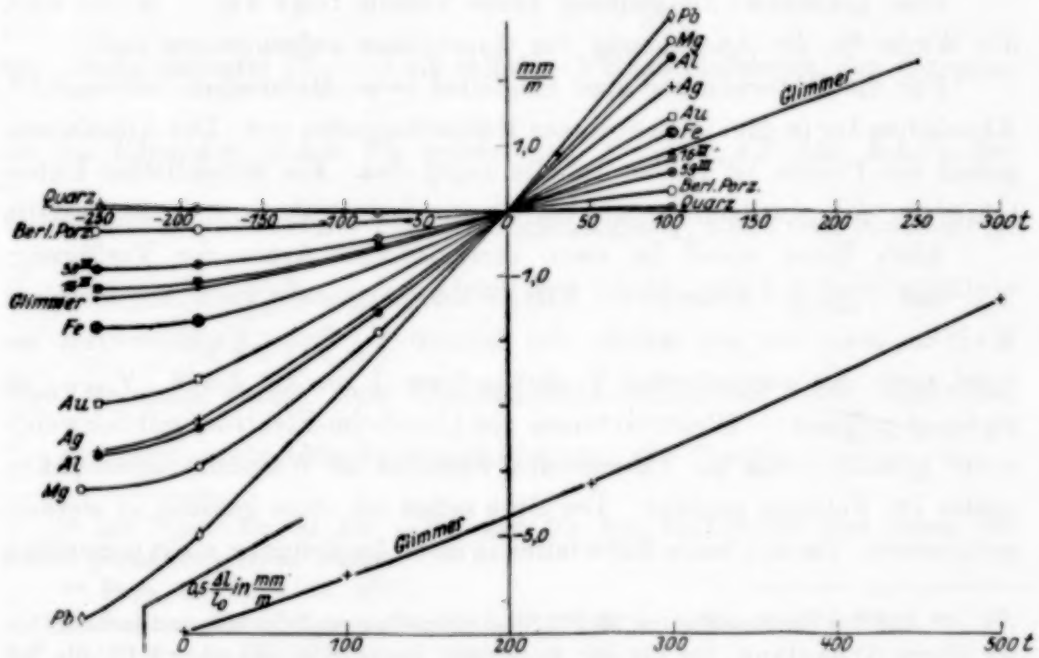


Fig. 3.
Lineare Ausdehnung verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Materialien (Gold ausgenommen) die Ausdehnung zwischen 0 und + 100°, für einige auch zwischen 0 und — 78° gemessen.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle niedergeschrieben:

Tabelle 3. Lineare Ausdehnung verschiedener Materialien in mm/m zwischen 0 und t^0.

t	Ag	Al			Au	Fe	Mg
		98 %	99,2 %	99,9 %			
— 253°	— 3,74	— 3,71	— 3,72	— 3,75	— 2,97	— 1,80	— 4,30
— 190	— 3,23	— 3,41	— 3,43	— 3,43	— 2,48	— 1,70	— 3,95
— 80	—	—	—	— 1,69	—	—	— 1,88
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 100	+ 1,93	+ 2,36	+ 2,39	+ 2,36	+ (1,42)	+ 1,23	+ 2,61

t	Pb	Gläser		Berliner Porzellan			Glimmer
		16^{III}	59^{III}	S_{II}	L_{III}	H_{14}	
— 253°	— 6,26	— 1,22	— 0,91	— 0,36	— 0,35	— 0,31	— 1,35
— 190	— 4,95	— 1,14	— 0,83	— 0,34	— 0,32	— 0,28	— 1,20
— 80	—	— 0,57	— 0,47	—	—	—	—
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 100	+ 2,89	+ 0,81	+ 0,60	+ 0,30	+ 0,33	+ 0,32	+ 0,90
+ 250	—	—	—	—	—	—	2,30
+ 500	—	—	—	—	—	—	5,15

Eine graphische Darstellung dieser Tabelle zeigt Fig. 3, in der auch die Werte für die Ausdehnung des Quarzglases aufgenommen sind.

Für die Untersuchung sind möglichst reine Materialien verwendet*. Aluminium lag in drei verschiedenen Reinheitsgraden vor. Der Aluminiumgehalt der Proben ist in der Tabelle angegeben. Ein wesentlicher Unterschied in der Ausdehnung ist bei diesen drei Proben nicht festgestellt

Auch Eisen stand in zwei verschiedenen Arten zur Verfügung: V_{124} und $V_{406\,VE}$. Ersteres ist Nitrateisen, hergestellt nach Angaben von Mylius, sehr rein und enthält viel Sauerstoff. Seine Koerzitivkraft beträgt nach der magnetischen Vorbehandlung 1 bis 1,2 Gauß. $V_{406\,VE}$ ist zweimal raffiniertes Elektrolyteisen von Griesheim-Elektron, mit Schwefelsäure gebeizt, dann im Vakuumofen zunächst in Wasserstoffatmosphäre, später im Vakuum geglüht. Der Stab selbst ist, ohne geglüht zu werden, gehämmert. Da sich beide Materialien in ihrer Ausdehnung nicht wesentlich

* Für die Überlassung des 99,9 %igen Aluminium- und des Magnesiumstabes bin ich Herrn Grüneisen, für die der Eisenstäbe Herrn Steinhaus und für die der Porzellanstäbe der Staatlichen Porzellan-Manufaktur in Berlin, sowie für das Beschaffen des flüssigen Wasserstoffs (25 Liter) Herrn Meissner zu Dank verpflichtet.

unterscheiden, ist das Mittel aus den an ihnen gefundenen Werten in obiger Tabelle angegeben.

Die Berliner Porzellane S_{II}, L_{III} und H_{14} sollen für verschiedene Geräte Verwendung finden, und zwar S_{II} für Geschirr und kleinere technische Artikel ohne besondere Beanspruchung, L_{III} für technische Geräte und H_{14} mit hohem Erweichungs- und Schmelzpunkt für Pyrometerschutzrohre.

Die Werte der Tabelle 3 stimmen mit den nur bis -190^0 ausgedehnten Angaben der Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im wesentlichen überein*. Dagegen bestehen gegen die Lindemannschen Werte**, die ebenfalls durch relative Messung gegen Quarz gewonnen wurden, größere Abweichungen.

Die an den Metallen gewonnenen Ergebnisse sollen zunächst mit den aus der Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente (Grüneisen***) errechneten Größen verglichen werden. Zu diesem Zweck sind die Kurven der Fig. 3 graphisch differenziert****. Dadurch war der in die Theorie eingehende wahre lineare Ausdehnungskoeffizient α in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben.

Grüneisen zeigt in seiner Theorie des festen Zustandes, daß

$$\frac{v_T - v_0}{v_0} = \frac{E}{Q_0\left[1 - k\frac{E}{Q_0}\right]} \tag{1}$$

ist. Darin bedeutet $\frac{v_T - v_0}{v_0}$ die relative Volumenänderung des Körpers, die im folgenden gleich 3α gesetzt ist, $E = \int_0^T C_v\, dT$ den Inhalt des Volumens v an molekularer Schwingungsenergie, Q_0 und k sind Konstanten. Q_0 selbst $= \left(\frac{C_v}{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}}\right)_{T=0}$, d. h. gleich dem Quotienten, dem das Verhältnis von Molekularwärme zum Ausdehnungskoeffizienten bei sinkender Temperatur zustrebt. Die Konstante k ist nach der Theorie $= \frac{m+n+3}{6}$,

* Die Werte für Al bei -80^0 und für Blei bei -190^0 sind gegen die früher gemessenen etwas kleiner.

** Phys. ZS. **12**, 1197, 1911.

*** Scheel und Geiger, Handb. d. Phys. X, 1, 1926; Ann. d. Phys. (4) **39**, 257, 1912; ebenda **55**, 371, 1918.

**** C. Runge, Graphische Methoden, S. 112 ff. Berlin und Leipzig, B. G. Teubner, 1915.

wo m und n die Exponenten im Mieschen Ansatz* des Potenzkraftgesetzes zwischen zwei Atomen bedeuten.

Nach (1) ergibt sich für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen den absoluten Temperaturen T_2 und T_1

$$\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}} = \frac{1}{T_2 - T_1}\left\{\frac{E_2}{3\,Q_0\left[1 - k\frac{E_2}{Q_0}\right]} - \frac{E_1}{3\,Q_0\left[1 - k\frac{E_1}{Q_0}\right]}\right\} \qquad (2)$$

oder durch Differentiation von (1) der wahre Ausdehnungskoeffizient:

$$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T} = \frac{\frac{\partial E}{\partial T}}{3\,Q_0\left[1 - k\frac{E}{Q_0}\right]^2}. \qquad (3)$$

Die Zahlenwerte für Q_0, k und Θ, der charakteristischen Temperatur, sind so gewählt, wie es Grüneisen in seiner Arbeit über die Ausdehnung regulär kristallisierender Körper angibt**. Die Zahlenwerte für E und $\frac{\partial E}{\partial T}$ wurden den Tabellen von Simon*** entnommen.

Die folgende Tabelle 4 enthält eine Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Größen. In der ersten Spalte steht das betreffende Metall mit Angabe der benutzten Werte Q_0, Θ und k, in der zweiten Spalte die absolute Temperatur T, in den beiden folgenden der wahre lineare Ausdehnungskoeffizient α (berechnet und beobachtet) und dahinter die Differenz ber. — beob. In ihrem letzten Teile enthält die Tabelle die einzelnen Temperaturbereiche in °C mit der innerhalb dieser Bereiche gemessenen Längenänderung in mm/m, einmal beobachtet, das andere Mal berechnet nach Gleichung (2).

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Grüneisensche Formel gut stimmt. Bei sehr tiefen Temperaturen sind im allgemeinen die beobachteten Werte etwas größer. Nur bei den beiden Metallen Fe und Mg bleibt die Übereinstimmung mit der Theorie noch befriedigend. Das tritt am deutlichsten hervor, wenn man die im zweiten Teile der Tabelle 4 wiedergegebenen Werte vergleicht.

Diese Tabelle zeigt, daß die beobachteten Werte für Fe und Mg nicht größer sind als die berechneten.

---

* Ann. d. Phys. **11**, 657, 1903.
** Ebenda (4) **55**, 375, 1918.
*** Scheel und Geiger, Handb. d. Phys. X, 367—368, 1926.

Tabelle 4.

	t	T	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber.	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ beob.	Ber. – beob.	Temperaturbereich °C	Ausdehnung in mm/m ber.	Ausdehnung in mm/m beob.
Aluminium:	− 225°	48	3,2	4,0	− 0,8			
	− 200	73	7,9	8,2	− 0,3	+ 100/0	+2,36	+ 2,37
$\Theta = 381^0$ abs.	− 150	123	15,0	15,0	0	0/− 78	−1,63	− 1,65
$Q_0 = 86{,}1$ kcal	− 100	173	18,8	19,0	− 0,2	− 78/−190	−1,79	− 1,77
$k = 2{,}7$	− 50	223	20,8	21,2	− 0,4	− 190/−253	−0,27	− 0,31
	0	273	22,2	22,5	− 0,3			
	+ 100	323	23,2	23,4	− 0,2			
Blei:	− 225°	48	21,1	21,5	− 0,4			
	− 200	73	23,6	23,4	+ 0,2			
$\Theta = 92^0$	− 150	123	25,6	25,1	+ 0,5	+ 100/0	+2,87	+ 2,89
$Q_0 = 79{,}6$ kcal	− 100	173	26,3	26,2	+ 0,1	0/−190	−5,00	− 4,95
$k = 3{,}2_5$	− 50	223	27,1	27,0	+ 0,1	− 190/−253	−1,23	− 1,31
	0	273	27,9	27,8	+ 0,1			
	+ 100	323	28,8	28,4	+ 0,4			
Eisen:	− 225°	48	1,4	1,5	− 0,1			
	− 200	73	3,7	3,8	− 0,1			
$\Theta = 400^0$	− 150	123	7,3	7,1	+ 0,2	+ 100/0	+1,16	+ 1,23
$Q_0 = 170$ kcal	− 100	173	9,2	9,1	+ 0,1	0/−190	−1,68	− 1,70
$k = 3{,}8$	− 50	223	10,4	10,3	+ 0,1	− 190/−253	−0,12	− 0,10
	0	273	11,2	11,1	+ 0,1			
	+ 100	323	11,6	11,7	− 0,1			
Gold:	− 225°	48	7,0	8,0	− 1,0			
	− 200	73	10,1	10,2	− 0,1			
$\Theta = 190^0$	− 150	123	12,3	12,4	− 0,1	+ 100/0	+1,43	+ 1,42
$Q_0 = 145$ kcal	− 100	173	13,2	13,0	+ 0,2	0/−190	−2,48	− 2,48
$k = 3{,}0$	− 50	223	13,8	13,5	+ 0,3	− 190/−253	−0,44	− 0,49
	0	273	14,1	14,0	+ 0,1			
	+ 100	323	14,1	14,3	− 0,2			
Magnesium:	− 225°	48	5,1	5,4	− 0,3			
	− 200	73	10,8	10,6	+ 0,2	+ 100/0	+2,50	+ 2,61
$\Theta = 323^0$	− 150	123	18,0	18,0	±	0/− 78	−1,81	− 1,88
$Q_0 = 81$ kcal	− 100	173	21,2	21,1	+ 0,1	− 78/−190	−2,09	− 2,07
$k = 2{,}2$	− 50	223	23,1	23,1	±	− 190/−253	−0,38	− 0,35
	0	273	24,2	24,2	±			
	+ 100	323	25,1	25,3	− 0,2			
Silber:	− 225°	48	7,3	8,0	− 0,7			
	− 200	73	11,6	11,6	±			
$\Theta = 223^0$	− 150	123	15,4	15,3	+ 0,1	+ 100/0	+1,89	+ 1,93
$Q_0 = 112$ kcal	− 100	173	17,0	17,2	− 0,2	0/−190	−3,19	− 3,23
$k = 3{,}2$	− 50	223	17,8	18,0	− 0,2	− 190/−253	−0,47	− 0,51
	0	273	18,3	18,5	− 0,2			
	+ 100	323	18,9	19,1	− 0,2			

Keesom und Jansen* haben Ag bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs absolut gemessen und finden die Formel:

$$L_t = L_0\left(1 + \left\{a\left(\frac{t}{100}\right) + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3 + d\left(\frac{t}{100}\right)^4\right\} \cdot 10^{-6}\right),$$

wo

$$a = 1779{,}066,\quad b = 34{,}641,\quad c = 59{,}343,\quad d = 35{,}743$$

ist. Durch Differentiation dieser Gleichung erhält man den linearen Ausdehnungskoeffizienten α. In Tabelle 5 sind die aus diesen Formeln berechneten Größen den hier beobachteten gegenübergestellt.

Tabelle 5.

Ausdehnung zwischen 0 und t^0	Keesom und Jansen	Ebert	T	Keesom und Jansen	Ebert
	mm/m	mm/m		$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
-253^0	$-3{,}76$	$-3{,}74$	48	8,9	8,0
-190	$-3{,}20$	$-3{,}23$	73	12,1	11,6
0	0,00	0,00	123	15,9	15,3
$+100$	$+1{,}91$	$+1{,}93$	173	17,5	17,2
			233	17,2	18,0
			273	17,8	18,5
			323	19,3	19,1

Die Ausdehnungsmessungen an den übrigen Materialien (Gläsern, Porzellanen und Glimmer) werden im folgenden den Werten anderer Beobachter gegenübergestellt.

Gläser. a) Jenaer Normalglas 16^{III}

Formel:

$$l = l_0\left(1 + \left\{a\left(\frac{t}{100}\right) + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3 + d\left(\frac{t}{100}\right)^4\right\} \cdot 10^{-6}\right),$$

Kamerlingh Onnes, Agt**: $a = 716{,}8$, $b = 48{,}33$, $c = 9{,}02$, $d = 10{,}9$,

Ebert: $a = 752{,}6$, $b = 45{,}1$, $c = -0{,}1$, $d = 9{,}5$.

Scheel***: bis -190^0.

Tabelle 6. 16^{III} in mm/m.

t	Kamerlingh Onnes, Agt	Scheel	Ebert
-253^0	$-1{,}20$	—	$-1{,}22$
-190	$-1{,}11$	$-1{,}12$	$-1{,}14$
-80	$-0{,}54$	—	$-0{,}57$
0	0,00	0,00	0,00
$+100$	$+0{,}79$	$+0{,}81$	$+0{,}81$

* Proc. Amst. **30**, 576, 1927.

** Ebenda **28**, 667, 1925.

*** ZS. f. Instrkde. **28**, 106, 1908.

b) 59^{III}: Scheel, Henning*: bis -190^0,
Heuse**: bis -253^0,

als Versuchskörper diente ein 4 mm hohes Stück, das aus einem Gasthermometergefäß herausgeschnitten war.

Formel:

$$\text{Heuse: } l = l_0(1 + \{594\tau + 16{,}23\tau^2 - 29{,}91\tau^3\}10^{-6}), \qquad \tau = \frac{t}{100},$$

$$\text{Ebert: } l = l_0(1 + \{642\tau + 28{,}3\tau^2 - 65{,}6\tau^3 - 12{,}9\tau^4\}\cdot 10^{-6}).$$

Tabelle 7. 59^{III}.

t	Scheel, Henning	Heuse	Ebert
-253^0	—	$-0{,}92$	$-0{,}91$
-190	$-0{,}82$	$-0{,}87$	$-0{,}83$
-80	—	$-0{,}45$	$-0{,}47$
0	0,00	0,00	0,00
$+100$	$+0{,}59$	$+0{,}58$	$+0{,}60$

Berliner Porzellane. Früher: Scheel bis -190^0.

a) S_{II}, b) L_{III}, c) H_{14}.

Tabelle 8. Berliner Porzellane.

t	Scheel	Ebert		
		a	b	c
-253^0	—	$-0{,}36$	$-0{,}35$	$-0{,}31$
-190	$-0{,}32$	$-0{,}34$	$-0{,}32$	$-0{,}28$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
$+100$	$+0{,}30$	$+0{,}30$	$+0{,}33$	$+0{,}32$

Glimmer. Die Ausdehnung von Glimmer ist am reinsten Ruby-Glimmer ebenfalls im Henningschen Apparat relativ zu Quarzglas gemessen. Dazu diente als Ersatz für den sonst üblichen Stab ein aus dem Glimmervorrat hergerichtetes Kreuz von einer Form, wie sie für den Gebrauch von Widerstandsthermometern üblich ist.

Es wurde aus einer Platte ein Streifen (siehe Fig. 4), 12 mm breit, 250 mm lang und 0,8 mm dick, ausgeschnitten und in der Längsachse mit drei je 15 mm langen Schlitzen versehen. Ferner wurden zwei weitere Streifen hergestellt, die ebenso lang, aber nur halb so breit wie

* ZS. f. Instrkde. **28**, 106, 1908; Ann. d. Phys. (4) **22**, 638, 1907.
** Ebenda **35**, 96, 1915.

der erste Streifen waren. Diese beiden schmalen Stücke trugen Ansätze, die nach Länge und Lage den Schlitzen des breiten Streifens entsprechen und in diese von beiden Seiten her eingeklemmt wurden. Oben und unten wurde das so entstandene Glimmerkreuz mit kleinen, 0,6 mm (später etwa 0,05 mm) dicken Glimmerscheibchen von 12 mm Durchmesser aus demselben Material belegt, damit das Kreuz sicher zwischen den Spitzen des Quarzstabes und Quarzrohres gelagert werden konnte.

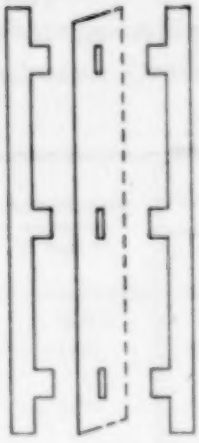


Fig. 4.

Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 9 niedergeschrieben; dabei sind die Werte für hohe Temperaturen ein wenig höher als in einer früheren, vorläufigen Mitteilung*.

Tabelle 9. Glimmer.

t	mm/m	t	mm/m
-253^0	$-1{,}35$	$+100$	$+0{,}90$
-190	$-1{,}20$	$+250$	$+2{,}35$
0	0,00	$+500$	$+5{,}15$

Die Genauigkeit dieser Versuche ist wegen der schwierigen Montierung und der Sprödigkeit des Materials auf 5 % geschätzt.

* ZS. f. Instrkde. **47**, 325, 1927.

Berechnung der Energie und Parameter eines Ionengitters vom Korundtyp*.

Von **Valerian Schmaeling** in Riga.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Januar 1928.)

Das Korundgitter wird kurz beschrieben. Unter der Voraussetzung eines Koordinationsionengitters und unter Annahme starrer kugelförmiger Ionen wird das Coulombsche Potential als Funktion zweier unabhängiger Parameter berechnet. Die Gitterparameter für das Energieminimum erhält man mit 5%iger Abweichung. Es wird dann noch ein anderes idealisiertes Modell angesetzt, das nur einen freien Parameter enthält und sämtliche Parameter besser wiedergibt. Zur Prüfung wird die Gitterenergie des Korunds noch aus dem Bornschen Kreisprozeß berechnet. Unter Zugrundelegung des Wertes für den Exponenten n, der aus der Kompressibilität bestimmt wurde, ergibt sich die Energie fast gleich der gittertheoretisch erhaltenen.

Einleitung. Die Gitterparameter, d. h. von den Symmetrieeigenschaften unabhängige Bestimmungsstücke eines Kristallgitters, lassen sich bekanntlich theoretisch bestimmen aus den Bedingungen des Gleichgewichts intermolekularer Kräfte. In Ionengittern bilden die Coulombschen Kräfte deren Hauptanteil. Dann sind es die mit abnehmender Entfernung steil ansteigenden, überwiegend abstoßenden Kräfte, die man als Multipolwirkung normaler bzw. deformierter Elektronen-„Schalen" aufzufassen versucht hat**. Hierher gehören auch die van der Waalsschen Kohäsionskräfte zwischen neutralen Atomen, die in letzter Zeit mit gutem Erfolg von Edelgasatomen auf edelgasähnliche Gitterionen übertragen wurden***. Bei älteren Versuchen, die Parameter nichtregulärer Gitter zu berechnen, wurden die Coulombschen Kräfte allein berücksichtigt und die Ionen als starre Kugeln vorausgesetzt. Bisher wurden Gitter mit nur einem freien Parameter so behandelt. So hat Chapman**** den Romboederwinkel α des Kalkspats aus der Annahme berechnet, daß die drei Sauerstoffatome mit einem C-Atom ein starres dreieckiges Gebilde im Gitter darstellen, während die Kationen (Ca^{++}, Mg^{++} usw.) wie starre Kugeln die O-Ionen berühren. Aus dem Minimum des Coulombschen Potentials im Gleichgewicht, bei allen zulässigen Verschiebungen der Ionen, konnte ein guter Wert für α erhalten werden.

---

* Auszug aus der Göttinger Dissertation (erscheint demnächst in ZS. f. Krist.).

** M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918; K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920; P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920; M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; F. Hund, ebenda **32**, 1, 1925.

*** J. E. Lennard-Jones und B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 679, 690, 1927; Phil. Mag. (7) **3**, 1204, 1927.

**** S. Chapman, J. Topping und I. Morrell, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 25, 1926.

Für die tetragonalen Kristalle zweier TiO_2-Formen, Rutil und Anatas, hat Bollnow* mittels der Gleichgewichtsbedingung das Achsenverhältnis bestimmt. Er schaltete einen zweiten vorhandenen Parameter, welcher die Lage der O-Ionen bestimmt, dadurch aus, daß er diese durch — in der Natur beinahe erfüllte — Koordinationsforderung festlegte, d. h. es wurden durchweg gleiche Abstände benachbarter ungleichnamiger Ionen, die sich starr berühren, vorausgesetzt.

In dieser Arbeit wurde ein Gitter mit mehreren unabhängigen Parametern auf ähnliche Weise behandelt. Je größer die Zahl der Parameter, die durch bloße Energieforderung für das Gleichgewicht bestimmt werden müssen, desto schärfer die Prüfung gemachter Annahmen und zugelassener Vereinfachungen. Ferner war es interessant, durch Berechnung der Parameter und der Gitterenergie zu prüfen, ob eine Annahme dreifach positiver Al-Ionen und doppelt negativer O-Ionen für einen Stoff wie Korund überhaupt statthaft ist, dessen Härte und elastische Eigenschaften denen des Diamants und ähnlicher homöopolar gebundener Kristalle am nächsten steht. H. G. Grimm** ordnet ja Al_2O_3, sowie SiO_2, den Stoffen mit diamantartiger Bindung zu. In solchem Falle dürfte man aber nicht erwarten, aus dem Minimumsetzen der elektrostatischen Energie richtige Parameter- und Energiewerte zu erhalten.

§ 1. Das Gitter von Korund. Korund gehört zur rhomboedrisch-holoedrischen Klasse des trigonalen Kristallsystems. Als Basiszelle ist demnach das Gegebene, ein Rhomboeder zu wählen, welches vier Al- und sechs O-Atome oder zwei „Moleküle" Al_2O_3 enthält. Wenn man die Al-Atome als Grundgerüst ansieht, kann man dieses beschreiben als zwei längs der dreizahligen z-Achse um die Strecke v gegeneinander verschobene, raumzentrierte rhomboedrische Gitter. Man kann auch von einem raumzentrierten rhomboedrischen Gitter sprechen, wobei statt einfacher Atome, Atompaare mit dem Abstand v der Komponenten in Richtung der z-Achse in den Ecken zu denken sind. Die Fig. 1 zeigt die Basiszelle. Als zu ihr gehörig wollen wir die Paare an der unteren Spitze und im Zentrum rechnen; diese Al-Atome sind mit 1 bis 4 numeriert.

Die Sauerstoffatome bilden zu drei je ein gleichseitiges Dreieck um ein jedes solches Al-Paar, wobei die Dreiecke symmetrisch zu den beiden Komponenten des entsprechenden Al-Paares liegen. In ihren Ebenen sind die Dreiecke so angeordnet, daß die O-Atome auf entsprechenden Rhomboederflächen zu liegen kommen (z. B. 5″ 6″ 7″ auf den Flächen

* O. Bollnow, ZS. f. Phys. **33**, 741, 1926.

** H. G. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. XXIV, S. 547, 1927.

des gezeichneten Rhomboeders). Die Dreiecke der zur unteren Spitze gehörigen Translationsgruppe (Eckpunkte) sind um 180° gegen die den Zentralpunkten zugehörigen Dreiecke gedreht. Nach Vereinbarung gehören der gezeichneten Zelle die O-Atome 5 bis 7 und 8 bis 10 an.

Man kann auch die O-Atome als Grundgerüst nehmen. Die Eigenheiten der Gitterstruktur werden bei solcher Betrachtungsweise anschaulich verständlich. Die O-Atome bilden angenähert eine hexagonale dichteste Kugelpackung, was ja anschaulich ist, denn sie berühren sich beinahe gegenseitig. Die kleinen Al-Atome sitzen dazwischen und lassen im Durchschnitt ein Drittel aller Zwischenräume frei. Geht man von der exakt erfüllten hexagonalen Kugelpackung aus, so üben zunächst die O-Ionen auf die Al-Ionen im ganzen keine Kraft aus, da sie jedes Al-Ion vollkommen symmetrisch umgeben. Wohl aber die Al-Ionen aufeinander. Z. B. ist der Abstand $\overline{1,2} = \overline{3,4} = v$ in diesem Falle gleich der Hälfte von $\overline{2,3}$, so daß 1 und 2, sowie 3 und 4, auseinanderstreben würden. Sie keilen sich zwischen angrenzende O-Atome ein. Dadurch wird $v > \frac{1}{3}c$, und es vergrößern sich die einen O-Dreiecke (z. B. 5′, 6′, 7′), schrumpfen die anderen (z. B. 5, 6, 7) etwas zusammen und verdrehen sich in ihren Ebenen (5′, 6′, 7′ positiv gegen 5, 6, 7), bis das Gleichgewicht erreicht ist. Die wahren Verhältnisse im Gitter können so qualitativ erklärt werden, und quantitativ bestätigt es bis zu einem gewissen Grade die Gitterrechnung.

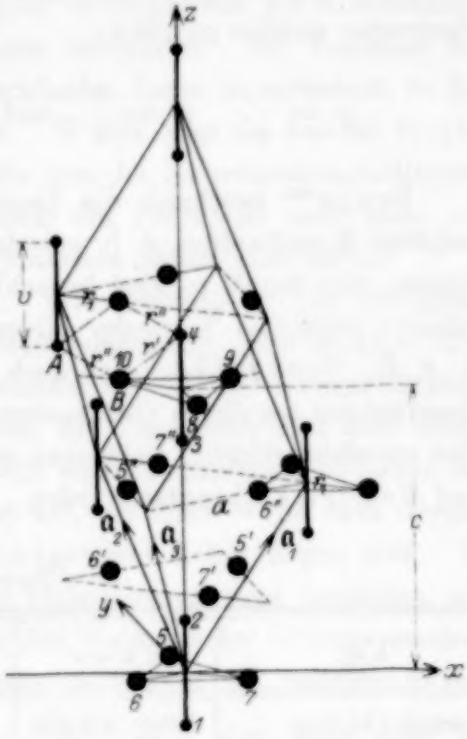


Fig. 1.

Sorgfältige Röntgenbestimmungen der Größe und aller Parameter der Gitter von Korund und Hämatit (Fe_2O_3) haben Pauling und Hendricks* durchgeführt, für einige Größen auch W. L. Bragg**. Die

* L. Pauling und S. B. Hendricks, Journ. Amer. Chem. Soc. 47_1, 781. 1925.
** W. L. Bragg, X-rays and cristal structure 1923, S. 180ff.

Struktur untersuchten noch andere Autoren*. An allen diesen Stellen wurde die Struktur eingehend beschrieben.

Die Lage des O-Dreiecks ist durch die Symmetrie des Kristalls bestimmt, nicht aber die Größe, die somit einen unabhängigen Parameter darstellt. Es sei r_1 der Radius des dem O-Dreieck eines „Moleküls" umbeschriebenen Kreises, so kann man als Sauerstoffparameter $u = \frac{r_1}{a}$ nehmen. Das Gitter wird durch vier lineare Größen bestimmt: die Seite a des Grunddreiecks der Zelle, die halbe Höhe c der Zelle, Komponentenabstand v der Al-Paare und den Dreieckradius r_1. Als dimensionslose Parameter wurden gewählt:

$$\gamma = \frac{c}{a}, \quad \omega = \frac{v}{a} \quad \text{und} \quad u = \frac{r_1}{a} \quad \text{und die Seite } a.$$

Bragg** beschrieb die Lage der O-Atome durch Annahme streng erfüllter Koordination, d. h. er setzte jedes O-Atom in das Zentrum einer Sphäre, die durch je vier benachbarte Al-Atome geht, welche ein annähernd reguläres Tetraeder bilden, z. B. O-Atom 10 und Al-Atome 3, 4, *A*, *B*. Dann befindet sich auch umgekehrt jedes Al-Atom im Zentrum eines nahezu regulären O-Oktaeders (vgl. z. B. Al-Atom 2 oder 3). Daß dies ungefähr stimmt, sieht man aus Tabelle 1, wo Werte von Pauling und Hendricks benutzt wurden.

Tabelle 1.

Å.-E.	$\overline{10.4} = r'$	$\overline{10.A} = r''$	$\frac{r'}{r''}$	Mittleres r
Korund (Al_2O_3) . .	1,990 ± 0,020	1,845 ± 0,015	$1{,}07_8 \pm 0{,}01_5$	$1{,}90_6$
Hämatit (Fe_2O_3) . .	2,060 ± 0,035	1,985 ± 0,025	$1{,}03_8 \pm 0{,}02_5$	2,02

§ 2. Die Methode. Um die Rechnungen ausführbar zu machen, mußte die Anzahl freier Parameter eingeschränkt werden. Es lag nahe, die Koordination als streng erfüllt vorauszusetzen (wie es auch Bollnow für TiO_2 getan hat), wodurch der Sauerstoffparameter u auf γ und ω zurückgeführt werden konnte. Durch Gleichsetzen der wesentlich un-

* W. B. Davey, Phys. Rev. **15**, 333, 1922; Ch. Mauguin, C. R. **178**, 785, 1924; V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Skr. Norsk. Vid. Akad. 1925, Nr. 7.

** l. c.

gleichartigen Abstände $\overline{10,4} = r'$ und $\overline{10,A} = r''$ erhält man die Koordinationsbedingung

$$u = \sqrt{\left(\frac{r}{a}\right)^2 - \frac{\omega^2}{4}} = \frac{1 - \gamma\omega + \frac{\gamma^2}{3}}{3}, \qquad (1)$$

wo r der konstante Abstand der Mitten benachbarter Al- und O-Atome ist, so daß $r = r_{Al} + r_O$. Vermöge dieser zwei Gleichungen sind von den vier Veränderlichen γ, ω, u und a nur zwei, etwa γ und ω, unabhängig veränderlich. u und a sind ihre Funktionen, wobei a vom Werte $r = \text{const}$ abhängt.

Die Ionen wurden als starre Kugeln vorausgesetzt, die Koordination als durch Berührung zustande gekommen betrachtet. Bei Variation der Parameter bleiben die Abstände benachbarter Ionen unverändert, so daß das Potentialglied br^{-n} verschwindet. Wollte man es, zwecks exakter Berechnung, berücksichtigen, so müßte man die Koordinationsbedingung fallen lassen und das absolute Minimum des Potentials nach allen vier unabhängigen Variablen suchen, was praktisch undurchführbar ist.

§ 3. Grenzenbetrachtungen. Wie erwähnt, ist die Tetraederumgebung eines O-Ions und die Oktaederumgebung eines Al-Ions nicht streng regulär. Jede Gruppe strebt einzeln danach, das Energieminimum und so die reguläre Form zu erreichen, die Tendenzen sind aber widerstrebend, und das Gleichgewicht stellt einen Kompromiß zwischen den beiden dar. Bollnow* schlug zuerst vor, auf diese Weise zwei Grenzen aufzustellen, zwischen denen das Gleichgewicht sicher liegen muß. Bei Korund läßt sich zwar eine reguläre Oktaederumgebung erreichen, aber nicht die reguläre Tetraederumgebung (bei Wahrung der Gittersymmetrie), denn der Flächenwinkel an der v-Kante bleibt stets 60^0, während er beim regulären Tetraeder $= 2 \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{2}} = 70{,}5^0$ ist. Man kann aber eine Parameterkombination angeben, für die das Al-Tetraeder einem regulären am ähnlichsten ist. Das passendste Kriterium dafür ist das erreichbare Minimum der elektrostatischen Energie der vier Al-Ionen. Das ist das erreichbare Optimum. Freilich werden die Coulombschen Kräfte bestrebt sein, auch den Strukturtyp selbst etwas im Sinne von Annäherung des Tetraeders an ein reguläres zu ändern. Das ist aber bei der Röntgenanalyse der Struktur offenbar nicht merklich aufgefallen, und so dürfte unsere Optimalmethode gerechtfertigt erscheinen. Diese Grenzen sind mit dem Ergebnis in Tabelle 3 angegeben.

* O. Bollnow, l. c.

Eine andere Art Grenzenbetrachtung wurde noch angestellt, nämlich die untere Grenze des Ionenradienverhältnisses $\frac{r_{Me^{+++}}}{r_{O^{--}}}$ abgeschätzt, bis zu der strenge Koordination möglich ist. Dazu ist nötig, daß jedes Al-Ion mit allen es umgebenden O-Ionen in Berührung steht; und ferner dürfen sich die O-Ionen nicht gegenseitig berühren, auch nicht die am engsten in einem „Molekül"-Dreieck liegenden, um die Variationsfreiheit nicht zu stören. Das liefert folgende Gleichung und Ungleichung:

$$2r_{Me} + 2r_O = 2r; \quad 2r_O \leqq r_1\sqrt{3}. \tag{2}$$

Es ergibt sich daraus für gemessene Werte von r und r_1, daß strenge Koordination nur eintreten kann, wenn für Korund $\frac{r_{Al^{+++}}}{r_{O^{--}}} \geqq 0{,}60$ und für Hämatit $\frac{r_{Fe^{+++}}}{r_{O^{--}}} \geqq 0{,}62$ ist. Und andererseits kann die hexagonale dichteste Kugelpackung der O-Atome nur eintreten, wenn die Al-Atome ganz in die Zwischenräume hineinpassen, wenn also $\frac{r_{Me^{+++}}}{r_{O^{--}}} \leqq \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$ ist. In folgender Tabelle 2 sind die notwendigen Bedingungen für das Eintreten der Koordination sowie der hexagonalen dichtesten Kugelpackung der O-Ionen zusammengestellt und mit dem Maß $\frac{r'}{r''}$ für das Erfülltsein der Koordination verglichen.

Tabelle 2.

	$\frac{r_{Al^{+++}}}{r_{O^{--}}}$	$\frac{r_{Fe^{+++}}}{r_{O^{--}}}$	u	$\frac{r'}{r''}$
Koordination. (Berührung der O^{--} nur mit Me^{+++})	$> 0{,}60$	$> 0{,}62$	0,280	1
Gefunden: Hämatit (Fe_2O_3)	—	$\backsim 0{,}6$	$0{,}292 \pm 0{,}007$	$1{,}03_8 \pm 0{,}02_5$
Gefunden: Korund (Al_2O_3)	$\backsim 0{,}45$—$0{,}50$	—	$0{,}303 \pm 0{,}003$	$1{,}07_8 \pm 0{,}01_5$
Hexagonale dichteste Kugelpackung der O^{--}. (Berührung der O^{--}) . . .	$\leqq 0{,}414$		0,333 ($= 1/3$)	—

Die Koordinationsvoraussetzung kann nicht gut erfüllt sein, weil tatsächlich $\frac{r_{Al^{+++}}}{r_{O^{--}}} < 0{,}60$ ist. Das Fe-Ion dürfte größer sein*, und wirklich hat Hämatit ein saubereres Koordinationsgitter.

§ 4. Die letzte Betrachtung veranlaßte, eine andere Methode der Parameterberechnung zu versuchen, der ein der Wahrheit besser ent-

* Vgl. H. G. Grimm, Handb. d. Phys., Bd. XXIV.

sprechendes Modell zugrunde liegt. Nachdem die Aufgabe unter reiner Koordinationsannahme gelöst war, wurde das Modell dahin abgeändert, daß außerdem noch eine stetige Berührung der drei O-Ionen in einem „Molekül" vorausgesetzt wurde, was in der Natur nahezu der Fall ist. Dadurch wird das ganze „Molekül" starr, und es bleibt nur ein unabhängiger Parameter, etwa γ, dessen Variation das Gleiten der „Moleküle" aneinander beschreibt. Für das Gleichgewicht bekommt man nicht allein den Wert von γ, sondern gleichzeitig auch ω und somit alle anderen Bestimmungsstücke. Diese Werte von γ und ω hängen zwar noch von der Wahl von r (= const) ab; man bekommt aber zwangläufig sehr genaue Werte, sogar genauere, als bei den rohen Ansätzen eigentlich zu erwarten war, wenn man den Wert $r = 1{,}90_6$ einsetzt, der sich aus beobachteten Werten von a, v und c unter Koordinationsannahme ergibt und das Mittel von r' und r'' ist (Tabelle 1, S. 726). Die richtigen Werte kommen, wie gesagt, gleichzeitig für alle Parameter heraus.

In Tabelle 3 sind alle Ergebnisse, die berechneten, beobachteten und die Grenzen zusammengestellt.

Tabelle 3. Die Ergebnisse.

	Korund					Hämatit	
	Oktaedergrenze*	Berechnet mit 2 freien Parametern	Berechnet mit 1 freien Parameter	Beobachtet	Tetraedergrenze*	Berechnet mit 2 freien Parametern	Beobachtet
γ	1,403	$1{,}31_2$	1,363	1,366	0,961	$1{,}31_2$	1,366
ω	0,467	0,545	0,573	$0{,}575 \pm 0{,}006$	0,638	0,545	$0{,}575 \pm 0{,}006$
u	$0{,}333_3$	0,286	0,279	$0{,}303 \pm 0{,}003$	0,232	0,286	$0{,}292 \pm 0{,}007$
			für $r = 1{,}90_6$:			für $r = 2{,}02$:	
a	4,69	4,82	4,77	4,75	4,83	5,11	5,03
c	6,58	6,33	6,50	6,49	4,64	6,71	6,87
v	2,19	2,63	2,73	$2{,}73 \pm 0{,}03$	3,08	2,79	$2{,}90 \pm 0{,}03$

Den Rechnungen für Korund liegt zugrunde der mittlere Wert $r = 1{,}90_6$, für Hämatit $r = 2{,}02$ (s. Tabelle 1, S. 726).

Man sieht, daß die reine Koordinationsannahme (zwei freie Parameter) die dimensionslosen Parameter mit 4 bis 5% Abweichung, lineare Größen sogar mit kleinerem Fehler liefert. Das ist ein immerhin noch befriedigendes Resultat angesichts der vereinfachten und ungenauen Voraussetzungen. Es zeigt, daß vorwiegend die Coulombschen Kräfte das Gitter bestimmen. Die sonderbar gute Übereinstimmung bei einem freien Parameter bestärkt diesen Schluß.

* Vgl. Grenzenbetrachtungen in § 3.

§ 5. Anwendung des Bornschen Kreisprozesses. Es schien interessant, den gittertheoretisch berechneten Betrag der Gitterenergie mit dem auf eine andere Weise ermittelten zu vergleichen. Wenn nämlich die Atome effektiv nicht so vollständig ionisiert sind, wie von uns angenommen, müßte der absolute Betrag der Energie merklich kleiner ausfallen, denn er geht mit dem Produkt der Ionenladungen. Der Bornsche Kreisprozeß gestattet nun, die Gitterenergie U aus anderen thermodynamischen Daten zu berechnen. In unserem Falle lautet die Gleichung für U:

$$-U_{Al_2O_3} = Q_{Al_2O_3} + 2S_{Al} + 3D_O + 2J_{Al} - 3E_O. \qquad (3)$$

U und die Bildungswärme Q sind pro Mol, alle anderen Energien pro Grammatom, und zwar für 0^0 abs., gerechnet. Q wurde den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (1923) entnommen, die Sublimationswärme S_{Al} des metallischen Aluminiums aus ebenfalls im Landolt-Börnstein angegebenen Bestandteilen zu 62,5 kcal/g-Atom berechnet. Die Ionisierungsarbeit J_{Al} wurde aus den optischen Grundtermen der Bogen- und Funkenspektren des Al* zu 1208 kcal/g-Atom berechnet. Für die Dissoziationsarbeit D_O des O_2-Moleküls wurde die optische Bestimmung durch H. Sponer verwertet**. Es ist $D_O = 80{,}9$ kcal/g-Atom. Schließlich wurde die Elektronenaffinität E_O des Sauerstoffs zu $E_O = -47$ kcal/g-Atom aus dem von H. Senftleben*** angegebenen Werte für $D_O - E_O = 128$ kcal/g-Atom ermittelt, wenn hier der neue und sichere Wert für $D_O = 81$ von H. Sponer eingesetzt wird. Für die Gesamtenergie des Gitters bekommt man aus (3) (aus dem Kreisprozeß):

$$-U_{Al_2O_3} = 3305 \text{ kcal/Mol}. \qquad (4)$$

Gittertheoretisch wurde, für die wahren Parameterwerte, für den elektrostatischen Anteil $U^{(e)}$ der Gitterenergie erhalten (gittertheoretisch)

$$-U^{(e)} = 4330 \text{ kcal/Mol}. \qquad (5)$$

Nun ist bei dem Potentialansatz: $\varphi = ar^{-1} + br^{-n}$ die Gitterenergie****

$$U = 279{,}1 \cdot \frac{A}{P}\left(\frac{\varrho}{Mp}\right)^{\frac{1}{3}}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = U^{(e)}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ kcal/Mol}. \qquad (6)$$

---

* Zusammenstellung bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Struktur der Materie III). Berlin 1926. S. 145—147.

** R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 270, 1926.

*** H. Senftleben, ZS. f. Phys. **37**, 539, 1926. Dazu siehe: H. Senftleben und J. Rehren, ebenda, S. 529; vgl. auch Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 504.

**** M. Born, l. c. S. 746; Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 437. (Man achte auf einen Druckfehler an beiden Stellen.) Bezeichnungen dieselben wie dort.

Die Coulombsche Energie ist ihrem Betrage nach um $1/n$ größer als die Gesamtenergie. Vorausgesetzt, daß (4) die wahre Gesamtenergie ist, berechnet sich n aus (6) zu (durch Energievergleich):

$$n = 4{,}2_9. \tag{7}$$

Das ist in Anbetracht starker Größenunterschiede von Al^{+++}- und O^{--}-Ionen und ihrer hohen Ladungen kein unmöglicher Wert für n. Wenn, nach älteren Angaben, E_O praktisch gleich O gesetzt wird, bekommt man $n = 3{,}7_1$.

Andererseits kann n aus der Kompressibilität $\varkappa$ ermittelt werden* und ergibt sich (aus der Kompressibilität):

$$n = 4{,}3_4, \tag{8}$$

was mit dem Wert (7) fast übereinstimmt. Umgekehrt, (8) in (6) eingesetzt, ergibt für die Gesamtenergie des Gitters ($U^{(e)}$ gittertheoretisch, n aus $\varkappa$):

$$U = 3330\,\text{kcal/Mol}. \tag{9}$$

Aus dem Kreisprozeß hatten wir $U = 3305$ erhalten. Die seltsam vollkommene Übereinstimmung braucht man wohl nicht zu genau zu nehmen, dennoch ist die Realität der nahen Übereinstimmung beider Werte nicht zu leugnen.

Dies Ergebnis scheint sehr dafür zu sprechen, daß Korund ein gut ausgebildetes Ionengitter hat, das im wesentlichen durch Coulombsche Zentralkräfte statisch zusammengehalten wird.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

* M. Born, Enc. ebenda, Handb. d. Phys., ebenda S. 432. Der Wert von $\varkappa = 0{,}38 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2\,\text{Dyn}^{-1}$ wurde entnommen: E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. (4) **65**, 289, 1921.

Zur Frage nach der Dehydratation des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen.

Von **A. Trapesnikow** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1928.)

1. Es wurde die Dehydratation vom $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$ im Vakuum und die darauf folgende Hydratation bei Atmosphärendruck mit Hilfe einer Mikrowage untersucht. Die erhaltenen Kurven zeigten, daß im Druckintervalle 0,015 bis 0,004 mm der erste Wasserverlust im Mittel entweder 5,34 oder 4,46 % des Präparatgewichts betrug, was in den Grenzen der Versuchsfehler $1^1/_2$ bzw. $1^1/_4$ Mol H_2O entsprechen würde. Bei der darauf folgenden Hydratation konnte dieser Wasserverlust gedeckt werden oder die absorbierte Wassermenge war kleiner. Bei wiederholten De- und Hydratationen nahm der prozentuale Betrag des entweichenden bzw. wieder aufgenommenen Wassers stufenweise ab. Das so modifizierte Kristallhydrat konnte schließlich $3^3/_4$, $3^1/_2$ oder $3^1/_4$ Mol H_2O enthalten, und solche Endprodukte konnten periodisch im Mittel 3,46 % $\simeq$ 1 Mol oder 2,64 % $\simeq$ $^3/_4$ Mol H_2O im Vakuum abgeben und bei Atmosphärendruck aufnehmen. Das vorher grüne Präparat wurde bei der ersten Dehydratation ziegelrot (auch bräunlich) und verlor diese Farbe bei der darauf folgenden Hydratation nicht. — 2. Bei einer Röhrenleistung von 55 kV und 7 mA wurde nach einer sechsstündigen R-Strahlenwirkung das Präparat orangefarbig. Ein Wasserverlust konnte dabei nicht festgestellt werden. Nach der Strahlenwirkung verhielt sich das Präparat im Vakuum wie das unbestrahlte.

Die Frage nach der Ursache der Farbenänderung des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der R-Strahlen kann wohl noch nicht als beantwortet betrachtet werden. Die Beobachtungen der Farbenänderung dieses Salzes bei einer Erwärmung und im Exsikkator einerseits, und die chemische Analyse desselben bei verschiedenen Temperaturen andererseits, stellten fest, daß die Farbe dieses Salzes mit verschiedenem Wassergehalte eine andere wird *. Eine Menge auch anderer Substanzen ist bekannt, deren Farbe sich mit dem Wassergehalt ändert. Die Annahme, daß man es unter der Wirkung der R-Strahlen auf das Bariumplatincyanür auch mit einem Wasserverlust zu tun habe, machte zuerst Bordier **. Beilby *** beobachtete eine Verminderung der Lumineszenz dieses Salzes bei gleichzeitiger Farbenänderung unter der Wirkung der β-Strahlen und meinte, daß diese Änderungen auf den Übergang vom kristallinischen in den amorphen Zustand und nicht auf die Entwässerung zurückzuführen wären.

* Die betreffende Literatur siehe in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. Bd. V, Abt. 3, S. 844, 1915.

** Bordier, Arch. d'electr. med. **14**, 363, 415, 1906; zitiert nach Fortsch. a. d. Geb. d. R-Str. **10**, 194, 1906.

*** G. T. Beilby, Proc. Roy. Soc. (A) **74**, 506, 1905.

Die spektrophotometrische Untersuchung des Verfassers* der Kinetik der Farbenänderung von Bariumplatincyanürtabletten unter der Wirkung der R-Strahlen und beim Erwärmen erlaubte die Annahme zu machen, daß beim Erwärmen die Farbenänderung und die Entwässerung parallel gingen, und daß man es bei der R-Strahlenwirkung auch wahrscheinlich mit einer Entwässerung zu tun habe.

Es schien angezeigt den möglichen Wasserverlust unter der R-Strahlenwirkung direkt auf einer Wage zu prüfen. Dies wurde vom Verfasser mit der von A. Predwoditelew und A. Witt** konstruierten Mikrowage ausgeführt, und es soll über die erhaltenen Resultate im Vorliegenden berichtet werden.

Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Unter dem Bleikasten K (mit schwarzem Papier P über dem Fenster), in welchem

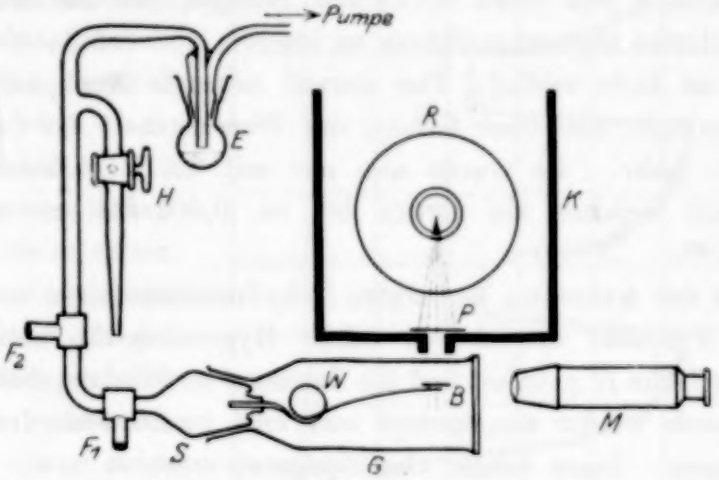


Fig. 1.

sich die Röntgenröhre R befand (DDO-Siederöhre mit Pt-Antikathode, Müller, Hamburg), wurde mittels zweier Halter F_1 und F_2 der Schliff S mit der daran befestigten Mikrowage W aufgestellt. Das Präparat befand sich auf dem am Wagehebelarme mit Schellack angekitteten Glimmerblättchen B, mit einem kurzem Quarzfaden zur Ablesung am Okularmikrometer des Mikroskops M. Auf den Schliff wurde das Gefäß G aufgesetzt, und das System konnte mittels des Hahnes H entweder mit der äußeren Atmosphäre oder über das Gefäß E mit konzentrierter Schwefelsäure mit der Pumpe verbunden werden. Gegen mögliche elektrostatische Störungen während des Röntgenbetriebs wurde das

* A. Trapesnikow, ZS. f. Phys. **37**, 844, 1926.

** A. Predwoditelew und A. Witt, ZS. f. angew. Phys. **4**, 67, 1927, Heft 3 (Russisch).

Gefäß *G* mit einem zur Erde abgeleiteten Faradaykäfig umgeben. Die Entfernung Präparat—Antikathode betrug 20 cm. Die Empfindlichkeit der Wagen, die ich benutzte, betrug $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ g/Skalenteil*; das Gewicht des Präparates variierte von 1,59 bis 0,25 mg.

Gang der Versuche. Es wurde zuerst kontrolliert, ob das Präparat sein Gewicht beim Verweilen in der Luft oder in Verbindung mit dem Schwefelsäuregefäß *E* ändert. Das Bariumplatincyanürpulver wurde durch ein Sieb auf das Glimmerblättchen der Wage als dünne Schicht gleichmäßig aufgeschüttelt und befand sich alsdann eine Zeitlang entweder bei geöffnetem Hahn *H*, und ohne Schwefelsäure in *E*, in Verbindung mit der äußeren Luft, oder bei geschlossenem Hahn in Verbindung mit Schwefelsäure. Nachdem das Verhalten des Präparates so untersucht war, wurde bei geschlossenem Hahn die Pumpe in Gang gesetzt. Die Vorversuche zeigten, daß ein Druck von etwa 0,015 mm genügte, um Beobachtungen des Wasserverlustes bequem ausführen zu können, und daß dabei die Reaktion praktisch zu Ende verlief. Das darauf folgende Nachpumpen mit der Langmuirpumpe war ohne Erfolg, der Wassergehalt des Salzes änderte sich nicht mehr. Es wurde also nur mit der Vorvakuum-Öl-Kolbenpumpe, mit welcher ein Druck bis zu 0,001 mm zu erzielen war, gearbeitet**.

Nach der Aufnahme der ersten Dehydratationskurve wurde das entwässerte Präparat hinsichtlich seiner Hygroskopität untersucht. Es wurde der Hahn *H* geöffnet und die Zunahme an Wassergehalt beobachtet. Darauf wurde wieder ausgepumpt und eine zweite Dehydratationskurve aufgenommen. Dann wieder eine Hydratationskurve usw.

Nachdem das Verhalten des Salzes im Vakuum und bei Atmosphärendruck studiert war, wurde zur Untersuchung der Wirkung der R-Strahlen übergegangen. Es wurde das Präparat sowohl direkt nach dem Aufbringen auf die Wage bei weggenommenem Gefäß *E*, also in Verbindung mit der äußeren Luft, wie auch bei Luftabschluß und in Verbindung mit Schwefelsäure, nachdem das Präparat so während 24 bis 48 Stunden gestanden hatte, der Wirkung der R-Strahlen ausgesetzt.

Versuchsergebnisse. Als Versuchsmaterial diente das von E. Merck bezogene, grüne, feinkristallinische Bariumplatincyanürpulver, dessen Zusammensetzung der Formel $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ entsprach. Das auf

---

* Die Vergrößerung des Mikroskops betrug 24, oder ein Okularmikrometerskalenteil entsprach 0,042 mm.

** Der Enddruck im Gefäß variierte bei den verschiedenen Versuchsreihen wegen einiger Abänderungen im Zuleitungssystem zwischen 0,015 und 0,004 mm

die Wage aufgesiebte Präparat konnte in den Grenzen der Versuchsfehler als unhygroskopisch betrachtet werden. Auch verlor es in Verbindung mit dem Schwefelsäuregefäß während 24 bis 48 Stunden kein Wasser und änderte dabei seine Farbe nicht.

Die Resultate aller ausgeführten Beobachtungen der Entwässerung im Vakuum und der darauf folgenden Hydratation bei Atmosphärendruck und der Versuche mit R-Strahlen können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Versuche mit einem unbestrahlten Präparat. Beim ersten Auspumpen entwich vom Präparat ein Teil des Kristallwassers, welcher im Mittel entweder 3,34 % ± 0,06 oder 4,46 % ± 0,11 des Gewichtes des auf die Wage aufgebrachten frischen Präparates ausmachte. Bei der darauf folgenden Hydratation unter Atmosphärendruck absorbierte das Präparat gewöhnlich die vorher entwichene Wassermenge, oder es konnte die absorbierte Wassermenge kleiner ausfallen und im Mittel 3,46 % ± 0,06 oder 2,64 % ± 0,04 betragen. Danach der ersten Hydratation folgende zweite Auspumpen lieferte (bei dem-

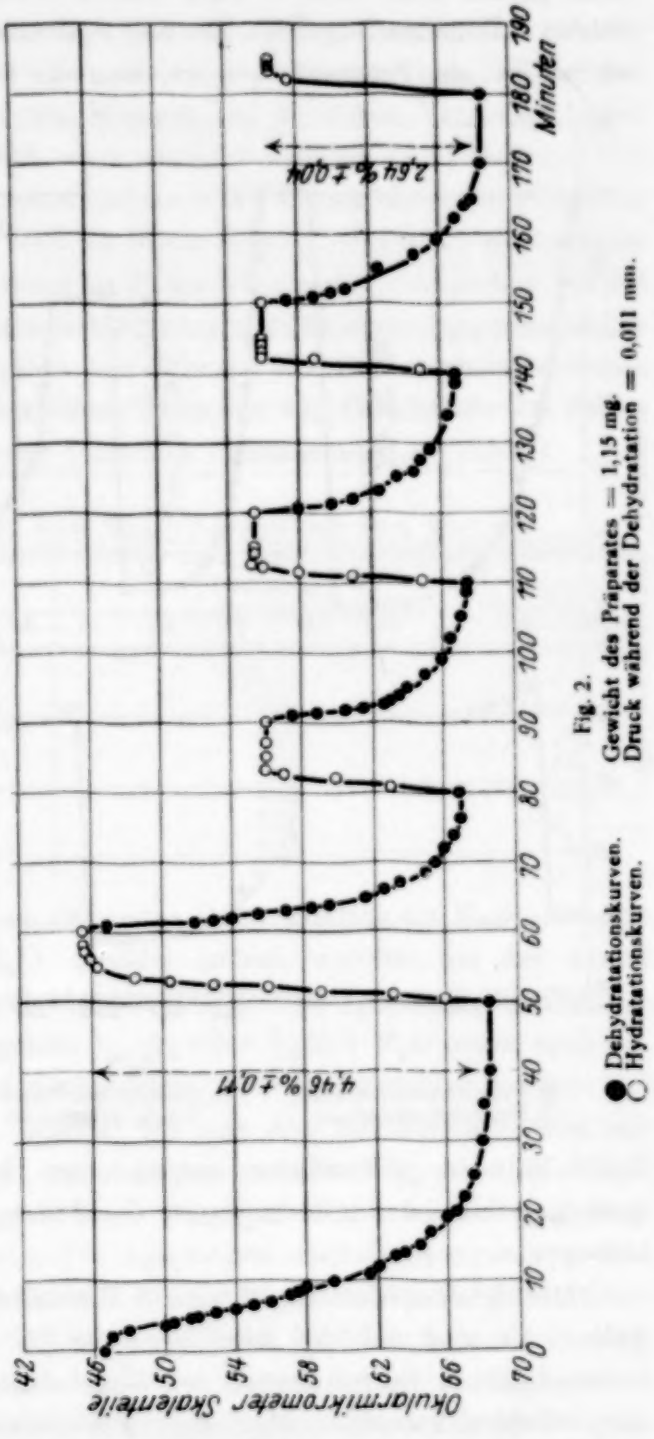


Fig. 2.
Gewicht des Präparates = 1,15 mg.
Druck während der Dehydratation = 0,011 mm.
● Dehydratationskurven.
○ Hydratationskurven.

selben Drucke wie die erste Dehydratation) einen Wasserverlust, welcher der bei der vorangehenden Hydratation eingesaugten Wassermenge höchstens gleich war, oder welcher wieder stufenweise abgenommen hatte. Solche aufeinanderfolgenden De- und Hydratationen lieferten sprungweise schließlich ein Präparat, aus welchem die Wassermenge, welche perio-

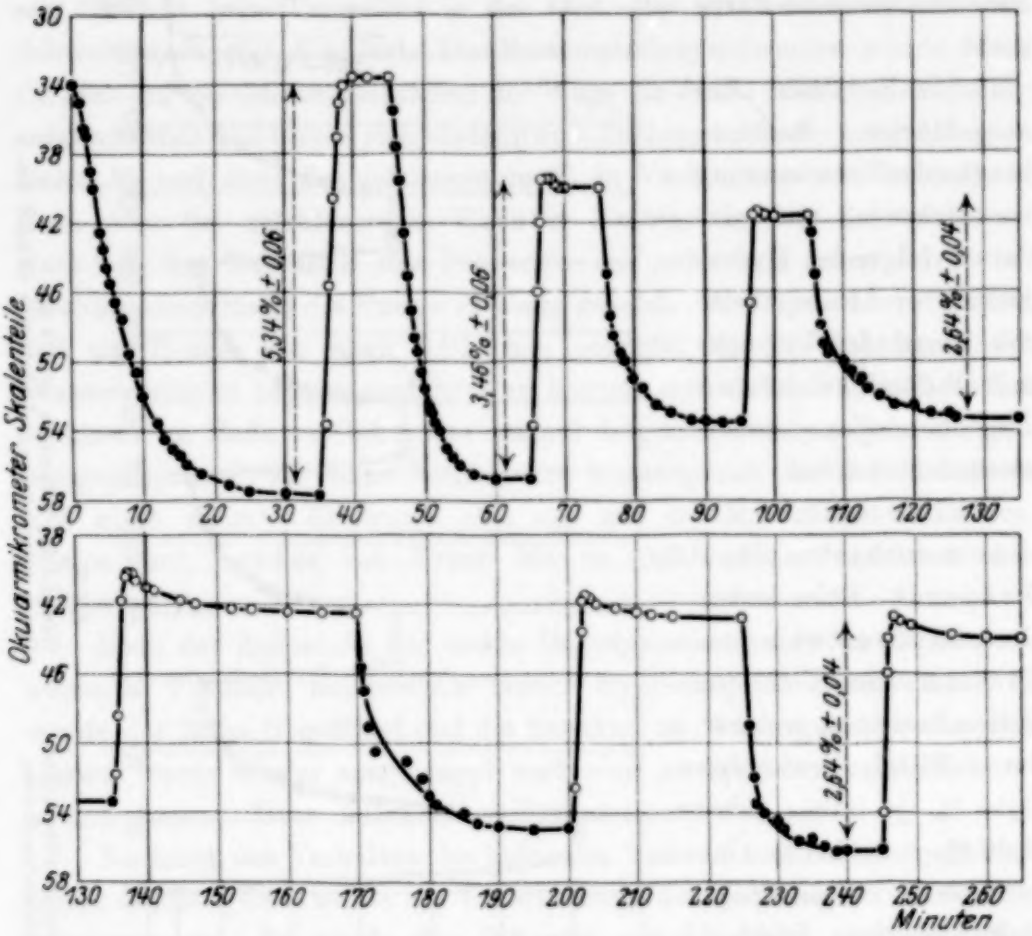


Fig. 3.

● Dehydratationskurven. Gewicht des Präparates = 1,10 mg.
○ Hydratationskurven. Druck während der Dehydratation = 0,013 mm.

disch entfernt und wieder aufgenommen werden konnte, im Mittel 3,46 % ± 0,06 oder 2,64 % ± 0,04 des Anfangsgewichtes des Präparates betrug.

Die Kurven der Fig. 2 und 3 illustrieren zwei solcher typischen Fälle. Es sind auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse die Neigungen des Wagehebelarmes, abgelesen am Mikroskop-Okularmikrometer, aufgetragen. Die unteren Kurven der Fig. 3 gehören demselben Versuche an wie die oberen, nur um die Abbildung kompakter zu machen, ist die Kurvenreihe unten fortgesetzt. Die Zahlen an den

gestrichelten vertikalen Linien geben die aus allen Beobachtungen berechneten, oben angeführten Mittelwerte des Wasserverlustes bzw. der Wiederaufnahme von Wasser mit den den verschiedenen Gruppen anhaftenden mittleren Beobachtungsfehlern an. Wie aus den Kurven der Fig. 3 zu ersehen ist, verliert manchmal das Präparat einen Teil des bei Atmosphärendruck eingesaugten Wassers bei weiterem Verweilen unter diesem Drucke, um schließlich einen stabilen Zustand zu erreichen. Obwohl dieser Wasserverlust manchmal auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure in *E* stattfand, schien doch die Säure diesen Vorgang zu begünstigen.

Wenn man für das gebrauchte Präparat von der chemischen Formel $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ ausgeht und die erhaltenen Mittelwerte des prozentualen Verlustes bzw. der Absorption von Wasser mit den stöchiometrischen Werten vergleicht, welche bestimmte Teile der $4\,H_2O$-Moleküle des Salzes ausdrücken, so findet man den folgenden Zusammenhang (Tab. 1).

Tabelle 1. Verlust und Wiederaufnahme von Wasser.

Experimentell in % des Präparatgewichtes	Theoretisch in % des Molekulargewichtes	Zahl der H_2O-Moleküle
Keine naheliegende Zahl	14,16	4
"	7,08	2
"	6,20	$1^3/_4$
$5{,}34 \pm 0{,}06$	5,31	$1^1/_2$
$4{,}46 \pm 0{,}11$	4,44	$1^1/_4$
$3{,}46 \pm 0{,}06$	3,54	1
$2{,}64 \pm 0{,}04$	2,66	$^3/_4$

Es müßte sich also nach der ersten Dehydratation ein Kristallhydrat mit $2^1/_2$ oder $2^3/_4$ Mol H_2O gebildet haben, welches bei der darauf folgenden Hydratation die fehlenden $1^1/_2$ oder $1^1/_4$ Mol H_2O entweder wieder einsaugt, oder es gehen $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^3/_4$ Mol H_2O ganz verloren. Das letztere kann auch erst nach einigen nacheinanderfolgenden De- und Hydratationen stattfinden. Zuletzt hat man also ein Kristallhydrat mit $3^3/_4$, $3^1/_2$ oder $3^1/_4$ Mol H_2O, aus welchem periodisch $^3/_4$ oder 1 Mol H_2O beim Auspumpen entfernt und bei Atmosphärendruck wieder eingesaugt werden können. Durch das erste Auspumpen wird das Ausgangsprodukt jedenfalls modifiziert, denn seine Farbe ist am Ende des Dehydratationsprozesses ziegelrot (oder bräunlich), und diese Farbe (mit unbewaffnetem Auge beobachtet) bleibt auch nach der darauf folgenden Hydratation erhalten, wenn auch das Kristallhydrat das ganze bei der Dehydratation verlorene Wasser wieder eingesaugt hat. Wodurch die erwähnte Variation des endgültigen Wassergehaltes des Präparates und die Zahl der „beweg-

lichen" Mol H_2O bedingt wurde, kann aus den hier beschriebenen Versuchen nicht entschieden werden*. Es wurde untersucht, ob diese „beweglichen" Mol H_2O, welche man aus der nach den ersten zwei, drei De- und Hydratationen erhaltenen Kristallmodifikation entfernen und wieder hineintreiben konnte, überhaupt leichter zu entfernen wären als das bei der ersten Dehydratation zu entfernende Wasser. Die Versuche, diese Moleküle H_2O bei höheren Drucken oder durch Schwefelsäure zu entfernen, fielen negativ aus: die Dehydratation verlief ebenso bei Drucken von derselben Größenordnung, die Schwefelsäure in *E* übte einen Effekt aus, wie er aus den Dehydratationszweigen der Hydratationskurven der Fig. 3 zu ersehen ist, entfernte also nur einen Teil des eingesaugten Wassers**.

Daß die Kristallhydrate das Kristallwasser stufenweise abgeben, indem bei verschiedenen Temperaturen auch Bruchteile eines Wassermoleküls (berechnet auf 1 Mol des Untersuchungsmaterials) entweichen können, ist schon lange bekannt***. Über ein solches Verhalten einiger Kristallhydrate im Falle einer Hydratation berichten auch neuerdings A. Predwoditelew und W. Blinow in ihrer Arbeit „Über den Einfluß des Kristallwassers auf den Photoeffekt in Kristallhydraten"****. Irgendwelche Angaben in der Literatur, daß Hydrate des Bariumplatincyanürs außer mit vier und zwei noch mit einer anderen Anzahl von Wassermolekülen bekannt wären, habe ich nicht finden können†. L. A. Levy††, der die Fluoreszenz- und Farbenänderung dieses Salzes in Abhängkeit von dem Wassergehalte untersuchte, führt auch nur diese zwei Hydrate und das völlig entwässerte Salz an. Nach allen Angaben soll im speziellen die ziegelrote oder bräunliche Farbe dem Hydrate mit 2 Mol H_2O angehören.

Man könnte die Realität aller bei den hier beschriebenen Versuchen erhaltenen Modifikationen des Präparates, die sich um $^1/_4$ Mol H_2O voneinander unterscheiden, vielleicht bezweifeln und irgendwelchen unberücksichtigten Versuchsfehlern zuschreiben. Es folgt aber aus diesen Versuchen

---

* In dem Druckintervalle, bei welchem gearbeitet wurde, konnte keine Abhängigkeit des Verhaltens des Präparates vom Drucke beobachtet werden.

** Bei der Berechnung der oben angeführten Mittelwerte wurde dieser leicht entweichende Teil des Wassers bei der Hydratation nicht in Rechnung gezogen.

*** Siehe z. B. D. J. Mendelejew, Grundlagen der Chemie, 9. Auflage, S. 10, 1927 (Russisch).

**** A. Predwoditelew und W. Blinow, ZS. f. Phys. **44**, 207, 1927.

† Das Hydrat $Ba_6Pt_5(CN)_{22} \cdot 22\,H_2O$ soll dem $BaPt(CN)_4 \cdot 4\,H_2O$ entsprechen.

†† L. A. Levy, Journ. Chem. Soc. **93**, 1446, 1908.

unzweifelhaft, daß die ersten (eine, zwei, drei) De- und Hydratationen das Präparat so modifizieren, daß es wasserärmer wird (der Wasserverlust war dabei kleiner als 1 Mol), und daß man es bei den folgenden De- und Hydratationen mit einer geringeren Wassermenge (welche abgegeben und wieder aufgenommen werden kann) zu tun hat als bei den ersten, das Präparat modifizierenden Prozessen.

Man braucht aber nicht, worauf mich in freundlicher Weise Herr Predwoditelew aufmerksam machte, diese „beweglichen" Wassermoleküle unbedingt als Kristallwasser zu betrachten. Dann wäre die Sache so aufzufassen, daß bei der ersten Dehydratation, bei welcher $1^1/_2$ oder $1^1/_4$ Mol H_2O herausgetrieben werden, das Kristallhydrat mit $4\,H_2O$ in das bekannte Hydrat mit 2 Mol Kristallwasser übergeht, welches noch $^1/_2$ oder $^3/_4$ Moleküle H_2O irgendwie beibehält, sagen wir adsorbiert. Bei der darauf folgenden Hydratation adsorbiert das gebildete ziegelrote [$BaPt(CN)_4 . 2\,H_2O + {}^1/_2$ oder $^3/_4\,H_2O$ adsorb.] die vorher entwichene ($1^1/_2$ oder $1^1/_4$ Mol) oder eine geringere Wassermenge. Die schließlich erhaltene Modifikation [$BaPt(CN)_4 . 2\,H_2O + n . H_2O$ adsorb.] (bei den beschriebenen Versuchen war $n < 2$) kann dann periodisch einen gewissen Teil der adsorbierten Wassermenge im Vakuum abgeben und bei Atmosphärendruck wieder aufnehmen. Wir hätten also diese „beweglichen" Moleküle H_2O als hygroskopisches oder adsorbiertes Wasser zu betrachten.

Wenn aber die beobachtete Unstetigkeit in den Werten des Wasserverlustes und der Wiederaufnahme des Wassers etwas Reelles ist, so würde es nicht ganz verständlich sein, warum das Adsorptionswasser bei genügend ungleichen Versuchsbedingungen aus dem Präparat doch immer in solchen Mengen völlig herausgetrieben wird, welche irgendwie mit den Zahlen $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^3/_4$ zusammenhängen, und auch, was das „bewegliche" adsorbierte Wasser mit den Zahlen 1 oder $^3/_4$ zu tun hat. Alle diese Zahlen weisen auf einen gewissen unstetigen stöchiometrischen Zusammenhang zwischen dem Adsorptions- und dem Kristallwasser hin. Solch ein Zusammenhang ist im allgemeinen für den Adsorptionsvorgang nicht charakteristisch, sondern charakterisiert die chemischen Verbindungen.

Weiter würde dieses Adsorptionswasser wahrscheinlich leichter zu entfernen sein als das Kristallwasser. Die oben beschriebenen Kontrollversuche scheinen aber dies nicht zu rechtfertigen. Um all dieses aufzuklären, müssen jedenfalls besondere Versuche angestellt werden.

Wenn die hier erhaltenen Modifikationen des Bariumplatincyanürs als Kristallhydrate reell existieren sollten, so sprechen die Versuche

dafür, daß die ziegelrote Farbe dieses Salzes nicht nur dem Hydrat mit $2\,H_2O$, sondern auch Hydraten mit höherem Wassergehalt zukommt. Wenn man es aber hier mit dem Hydrat mit $2\,H_2O$ zu tun hatte, so muß der Schluß gezogen werden, daß dieses Hydrat seine Farbe bei der Adsorption von Wasser bei Atmosphärendruck nicht ändert. Die hier erhaltenen Modifikationen des Präparates scheinen der Farbe nach stabile Formen darzustellen, denn die ziegelrote Farbe ändert sich monatelang nicht, ebenso wie die bei der Erwärmung der Bariumplatincyanürtabletten auf 40 bis 50° C (wie es in meiner oben zitierten Arbeit gemacht wurde) erworbene.

2. Die Versuche mit R-Strahlen wurden, wie schon gesagt, entweder mit einem direkt auf die Wage aufgebrachten Präparat, also bei der Verbindung des Gefäßes *G* mit der äußeren Luft, oder bei geschlossenem Hahn *H* und in Verbindung mit dem Schwefelsäuregefäß mit einem Präparat ausgeführt, welches in dieser Verbindung während 24 bis 48 Stunden verweilt hatte. Dies variierte die Versuchsbedingungen in dem Sinne, daß das Präparat der R-Strahlenwirkung in einer trockenen Atmosphäre ausgesetzt wurde. In beiden Fällen wurde das Präparat nach einem sechsstündigen Gang der Röhre bei 55 kV und 7 mA orangefarbig*. Die am Anfang starke Lumineszenz des Salzes nahm allmählich ab. Ein Wasserverlust konnte dabei mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Die Tabelle 2 möge die Resultate solcher Versuche illustrieren.

Für den Versuch 1 ist die Skalenablesung nur während des Röntgenbetriebes angegeben. Die dazwischen liegenden Pausen dauerten verschieden lang, gewöhnlich 20 bis 30 Minuten, nur zwischen den Beobachtungsreihen 4 und 5 mußten die Untersuchungen auf 9 Tage unterbrochen werden. Die Tabelle zeigt, daß nur bei den Beobachtungsreihen 3, 6, 7 und 11 die Einstellung des Wagehebelarmes auf eine Wasserabnahme im Präparat hinweisen könnte**. Zwischen den Beobachtungsreihen 4 und 5 ist eine Nullverschiebung von vier Skalenteilen in der Richtung einer Gewichtszunahme der Probe zu sehen. Es kann möglich sein, daß das Präparat während eines so langen Verweilens in Verbindung mit der äußeren Luft etwas Feuchtigkeit eingesaugt hatte.

Die Versuche 2, 3 und 4 sind mit Proben ausgeführt, welche sich in Verbindung mit Schwefelsäure während 24 bis 48 Stunden vor der

* Das Präparat befand sich während dieser Versuchsreihen immer im Dunkeln, denn, wie bekannt, entfärbt das sichtbare Licht ein durch die R-Strahlen gelb gewordenes Präparat.

** Ein Wachsen der Zahlen am Okularmikrometer entsprach immer einem Gewichtsverlust auf der Wage.

Tabelle 2.

Versuch 1				Versuch 2								Versuch 3						Versuch 4	
Präparat in Verbindung mit der äußeren Atmosphäre, Gewicht der Probe 1,00 mg				Präparat in Verbindung mit dem Schwefelsäuregefäß, Gewicht der Probe 1,10 mg								Präparat in Verbindung mit dem Schwefelsäuregefäß, Gewicht der Probe 0,84 mg						Wie 2 u. 3, Gewicht d. Probe 0,31 mg	
Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Dauer der Pause in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Dauer der Pause in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Dauer der Pause in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung	Bestrahlungsdauer in Min.	Skalenablesung
				a)		b)		a)		b)		a)		b)		a)		a)	
1.		8.		1.				6.				1.				5.			
0	38,0	0	34,0	0	39,8	0	39,5	0	37,6	0	37,9	0	39,7	0	40,2	0	40,7	0	40,0
5	38,0	5	34,0	6	39,8	2	39,8	2	37,6			2	39,8	2	40,2	2	40,8	2	40,0
15	38,0	15	34,0	10	39,8	5	39,8	4	37,7			5	39,9	5	40,2	4	40,8	5	40,0
20	38,0	35	34,0	18	39,8	28	39,7	8	37,7			7	40,0	10	40,3	10	40,9	10	40,0
Pause		Pause		30	39,8	30	39,7	13	37,7	12	37,9	10	40,1	15	40,3	15	41,0	15	40,0
2.		9.		2.				15	37,7	15	37,9	15	40,1	25	40,1	20	41,0	25	40,0
0	38,0	0	34,0	0	39,5	0	38,9	20	37,8			20	40,1	30	40,1	25	41,0	30	40,0
5	38,0	5	34,0	2	39,4	9	39,2	25	37,8			25	40,1	35	40,1	30	41,0	35	40,0
10	38,0	12	34,0	10	39,3	15	39,2	35	37,9			30	40,2	45	40,0	35	41,0	40	40,0
15	38,0			15	39,3	20	39,5	40	37,9	1440	37,2	40	40,2	60	40,0	40	41,0	50	40,0
22	38,0			20	39,4	24	39,5	7.								210		60	40,0
30	38,0	30	34,0	27	39,5			0	37,2	0	37,6	2.						75	40,0
Pause		Pause		30	39,5	75	39,0	4	37,2			0	40,0	0	40,4			90	40,0
3.		10.		3.				5	37,2	5	37,6	5	40,0	2	40,5			180	
0	37,8	0	34,0	0	39,0	0	38,5	10	37,3			10	40,0	4	40,6				
8	37,9	2	34,0	8	39,0	1	38,1	16	37,4	10	37,6	15	40,1	6	40,6				
13	38,1	5	34,0	17	39,1	2	38,5	18	37,5			25	40,2	10	40,7				
16	38,1	30	34,0	20	39,2	5	38,7	25	37,6	15	37,6	30	40,2	12	40,7				
20	38,1	45	34,0	25	39,2	7	39,0	27	37,6			35	40,3	16	40,7				
30	38,2	55	34,0	30	39,2	10	39,0	33	37,6	20	37,6	40	40,4	20	40,5				
Pause		Pause		33	39,3	20	39,0	35	37,7			50	40,4	1200	40,5				
4.		11.		35	39,3	25	39,0	38	37,7			8.							
0	37,8	0	33,8	40	39,3	1140	37,0	44	37,7			0	40,5	0	41,0				
2	37,2	4	33,8	4.				48	37,7			2	40,5	5	41,0				
6	37,5	10	33,8	0	37,0	0	37,5	50	37,7	1140	37,2	5	40,5						
8	37,5	15	33,8	1	37,0	1	37,5	8.				7	40,6						
10	37,5	20	34,0	2	37,0	7	37,3	0	37,2	0	37,5	13	40,7						
40	37,5	30	34,0	5	37,1	10	37,2	4	37,2			15	40,8	15	41,0				
Pause		390		10	37,2			8	37,2			20	40,9	35	40,9				
5.				12	37,2	20	37,3	17	37,2	15	37,4	25	40,9	50	40,9				
0	33,5			15	37,2			22	37,3	30	37,2	32	41,0	60	40,8				
5	33,5			17	37,3	25	37,3	35	37,5	40	37,2	35	41,0						
14	33,5			20	37,4			40	37,5	60	37,2	40	40,9	100	40,7				
20	33,5			25	37,4	30	37,3	50	37,5	960	37,2	4.							
Pause				28	37,4			9.				0	40,7	0	41,1				
6.				30	37,5	40	37,3	0	37,2			2	40,7	2	41,1				
0	33,5			5.				5	37,2			5	40,8	5	41,1				
1,5	33,5			0	37,3	0	37,7	10	37,1			10	40,8						
3	33,5			3	37,3	1	37,8	15	37,2			12	40,9						
7	33,5			6	37,4	5	37,8	25	37,3			15	40,9						
10	34,0			8	37,5			30	37,3			20	41,0						
40	34,0			10	37,5	10	37,8	35	37,3			25	41,0						
Pause				15	37,6	15	37,8	40	37,3			35	41,0						
7.				17	37,6			360				40	41,0	1260	40,6				
0	33,6			20	37,7	20	37,8												
12	33,7			25	37,7														
25	33,8			30	37,7	30	37,8												
33	34,0			35	37,7														
45	34,1			40	37,7														
60	34,2			50	37,7	55	37,7												
Pause																			

Bestrahlung und ebenso während der ganzen Beobachtungsreihe befanden. Die Vertikalreihen a) geben die Beobachtungen während des Röntgenbetriebes an, die b) während der Pausen. Nach jedem a) folgte unmittelbar sein b), nach dem b) die nächste Nummer des Röntgenbetriebes. Bei dem Versuch 2 könnte man in den Vertikalreihen a) bei den Beobachtungsreihen von 3 bis 8 vielleicht einen systematischen Gang in der Richtung einer Gewichtsabnahme der Probe erblicken. Diese mögliche Gewichtsabnahme wird aber während der darauf folgenden Pause (Reihen b) gedeckt. Bei dem Versuch 3 zeigen alle Beobachtungen diesen Gang, welcher wieder durch die b) abgebrochen wird. Der Versuch 4 zeigt bei einer ununterbrochenen $1^1/_2$-stündigen Bestrahlung keine Spur einer Gewichtsänderung der Probe. (Es sei hier bemerkt, daß die vom Verfasser früher* erhaltenen Kurven für die zeitliche Änderung der Farbe dieses Salzes unter der R-Strahlenwirkung eine raschere Farbenänderung zeigten, gerade am Anfang der Versuche, welche allmählich langsamer verlief.) Es ist der Unterschied in den Ablesungen überhaupt zu klein, um einen sicheren Schluß auf eine Wasserabgabe des verwendeten Präparates ziehen zu können**. Wenn aber ein solcher Wasserverlust wirklich stattfindet, und wenn man also die Farbenänderung des $BaPt(CN)_4 . 4\,H_2O$ unter der Wirkung der R-Strahlen dem Übergang des Salzes in ein niedrigeres Hydrat zuschreiben wollte, so müßte man schließen, daß dies neue Hydrat das entweichende Wasser wieder adsorbiert. Diese Annahme macht auch P. Gaubert*** bei seinen Untersuchungen über die De- und Hydratation der Platinocyanide, welche beim Erwärmen in Paraffin ihre Farbe änderten, das Entweichen vom Wasser aber ausgeschlossen war.

Da das Präparat nach einer sechsstündigen Bestrahlung orangefarbig wird, so muß das Absorptionswasser keinen Einfluß auf die Farbe haben. Das adsorbierte Wasser dürfte aber wohl nicht so fest gebunden sein und müßte verhältnismäßig leichter im Vakuum zu entfernen sein als das Kristallwasser, womöglich bei Anwesenheit von H_2SO_4 entweichen. Die Tabelle 2 zeigt, daß die Schwefelsäure, so wie sie in den beschriebenen Versuchen gebraucht wurde, diese Wasseradsorption nicht verhindern sollte [siehe die Zahlen der Reihen b)].

---

* l. c.

** Wenn man in dem Versuch 3 die Differenz der Ablesungen am Anfang des Versuches und am Ende desselben als Angabe des Wasserverlustes während der $3^1/_2$-stündigen Bestrahlung betrachten wollte, so würde sie 0,32% des Präparatgewichtes betragen.

*** P. Gaubert, C. R. **184**, 383, 1927.

Es wurde also noch untersucht, wie sich das Präparat nach der Röntgenbestrahlung beim Auspumpen verhält. Die entsprechenden analogen Versuche im Vakuum gleich nach einer Bestrahlung des Salzes und die darauf folgende Hydratation bei Atmosphärendruck zeigten keinen Unterschied im Verhalten der unbestrahlten und bestrahlten Proben. Die Kurven der Fig. 3, welche gerade nach einer sechsstündigen R-Strahlenwirkung erhalten wurden, gehören zur Gruppe der Kurven, welche bei der ersten Dehydratation 5,34% Wasserabgabe aufwiesen, die stufenweise über 3,46 bis 2,64% abnahm. Solche Kurven sind nicht nur für bestrahlte Proben charakteristisch, sondern wurden, wie oben schon gesagt wurde, ebenso oft für unbestrahlte Präparate erhalten. Auch die Dehydratationszweige der Hydratationskurven sind hier keine Eigentümlichkeit. Sie brauchten nicht bei jeder Kurve aufzutreten, doch waren sie überhaupt ziemlich oft zu beobachten.

Diese Kontrollversuche scheinen auf keinen prinzipiellen Unterschied in dem Verhalten der bestrahlten und der unbestrahlten Proben des Bariumplatincyanürs im Vakuum hinzuweisen.

Man könnte vielleicht meinen, daß die R-Strahlenwirkung nur eine Oberflächenwirkung sei, und daß die entweichende Wassermenge zu gering ist, um bei den gegebenen Versuchsbedingungen nachgewiesen werden zu können. Dem widerspricht aber der Umstand, daß die Schichtdicke des Präparats bei diesen Versuchen eine geringere war als diejenige bei den vorangehenden Untersuchungen*, wo die Bariumplatincyanürtablette von ihrer Rückseite bestrahlt und die Beobachtung der Farbenänderung an der Vorderseite gemacht wurde. Die Beobachtungen wurden damals unter anderem bei 45 kV und 5 mA, hier bei 55 kV und 7 mA ausgeführt. Die Zeitdauer der Bestrahlung betrug etwa $2^1/_2$ (die Reaktion lief praktisch zu Ende), hier 6 Stunden.

Außer der Annahme eines möglichen Überganges des $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ unter der R-Strahlenwirkung in ein niedrigeres Hydrat bei gleichzeitiger Wasseradsorption, kann man sich noch vorstellen, daß dieses Salz eine isomere Modifikation ohne Kristallwasserverlust erleidet. Es sind ja schon zwei solche Modifikationen bekannt, welche die gleiche kristallinische Struktur haben: die gelbe (manchmal auch als goldgelbe angegeben), welche schwächer lumineszient, und die grüne mit starker Lumineszenz. Die erste Modifikation scheidet sich aus Lösungen mit H-Ionen aus, die Bildung der zweiten wird durch die OH-Ionen begünstigt**.

* l. c.

** L. A. Levy, l. c.

Die R-Strahlen, welche hauptsächlich vom Ba und Pt absorbiert werden, können eine relative Umlagerung der Atome im Molekül hervorrufen, die Bindungen der Moleküle im Salze werden geändert. Dies kann entweder ohne Kristallgitteränderung stattfinden, oder das Präparat erhält ein anderes Kristallgitter.

Parallele Untersuchungen auf chemischem Wege und Röntgenogrammaufnahmen würden wahrscheinlich diese Frage klären können*.

Vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Akad. Prof. Dr. P. Lasarew, für die liebenswürdige Überlassung der nötigen Mittel und für das Interesse an der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Herrn A. Predwoditelew danke ich herzlich für die Überlassung seiner Mikrowagen und für manchen nützlichen Hinweis.

Moskau, den 3. Januar 1928.

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Nach Absendung meines Manuskripts fand ich in dem Buche von P. Pringsheim „Fluoreszenz und Phosphoreszenz", 3. Aufl., 1928, S. 259, einen Hinweis auf eine Arbeit von L. A. Levy (Journ. Röntgen Soc. **12**, 13, 1916), in welcher der genannte Forscher außer den zwei kristallinischen Modifikationen des $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$, welche ich in meiner vorliegenden Arbeit erwähnt habe, noch eine amorphe Modifikation dieses Hydrats von ziegelroter Farbe, auch mit vier Kristallwassermolekülen, angibt. Beim Nachschlagen der Literatur während der Ausführung meiner Arbeit habe ich nirgends eine Erwähnung dieser in den Kriegsjahren erschienenen Arbeit von Levy finden können. Nun hat mir jetzt Herr Prof. N. Uspenski liebenswürdigerweise die Gelegenheit gegeben, diese Arbeit durchzulesen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausdrücken möchte. Es spricht Levy in dieser Arbeit die Meinung aus, daß man ebenso wie beim Zerdrücken des $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$, es auch bei der Wirkung der *R*-Strahlen mit einem Übergang der kristallinischen Form in die amorphe zu tun habe, und daß nur die gleiche ziegelrote Farbe der amorphen Modifikation des $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$ und des Hydrats $BaPt(CN)_4 . 2H_2O$ eine Dehydration des Salzes unter der Wirkung der *R*-Strahlen zu vermuten erlaubte, was aber unrichtig sei, denn es wäre schwierig zu verstehen, wie eine mechanische Einwirkung, z. B. das Zerdrücken des Präparats, welche dieselbe Farbenänderung wie *R*-Strahlen hervorruft, den Wassergehalt des Hydrats ändern könnte. Obwohl diese Annahme des Übergangs des kristallinischen Salzes in die amorphe Form im Zusammenhang mit den von mir erhaltenen Resultaten sehr wahrscheinlich wird, muß ich jedoch bemerken, daß von irgendwelchen angestellten Versuchen, welche sowohl die Existenz der erwähnten amorphen Modifikation, wie auch die Annahme eines Übergangs des kristallinischen $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$ in die amorphe Modifikation desselben Hydrats unter der Wirkung der *R*-Strahlen bestätigen könnten, in dieser Arbeit von L. A. Levy nicht erwähnt wird. Von den älteren Versuchen würden meines Erachtens als Stütze dafür nur die von mir oben zitierten Versuche von Beilby in Betracht kommen.

Bemerkungen über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld.

Von **E. A. Milne** in Manchester.

(Eingegangen am 31. Januar 1928.)

In einer vorangehenden Veröffentlichung in der ZS. f. Phys. 44, 793, 1927 hatte A. Unsöld eine Theorie der Chromosphäre entwickelt, die von einer bis dahin vom Verfasser vertretenen Theorie vollständig abwich. Der Verfasser sucht in dieser Arbeit nachzuweisen, daß die Drucke, die nach der Auffassung von A. Unsöld in der Chromosphäre herrschen, unmöglich sind und um eine Größenordnung niedriger anzusetzen seien. Er gibt darum in Kürze eine Darstellung des Mechanismus, der zur Entwicklung der nicht in thermodynamischem Gleichgewicht befindlichen Chromosphäre über der „umkehrenden Schicht" der Sonne, für die thermodynamisches Gleichgewicht angesetzt wird, führt. und entwickelt seine Einwände gegen die Theorie Unsölds.

In einer interessanten Mitteilung* hat Dr. A. Unsöld kürzlich eine Theorie des Gleichgewichts der Chromosphäre vorgebracht, nach welcher der in ihr herrschende Druck zu $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Atm. anzusetzen sei. Andererseits ist nach einer von mir entwickelten Theorie** der Druck höchstens von der Ordnung von 10^{-13} Atm. Unsöld bemerkt dazu: „Unsere Ergebnisse stehen in völligem Widerspruch zu denen der Theorie von Milne. Dies war nicht anders zu erwarten, da — wie wir gezeigt zu haben glauben — die Grundannahmen der Milneschen Rechnungen physikalisch nicht berechtigt sind."

W. Anderson hat schon darauf hingewiesen***, daß es unmöglich sei, für die Chromosphäre einen Druck von $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Atm. anzunehmen. Die Dicke der Chromosphäre ist von der Ordnung von 10^4 km; dementsprechend hat eine Säule von Calciumatomen bei dem angenommenen Druck eine Masse von $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ g, wenn man nach Schwarzschild die Oberflächentemperatur zu $5740 \cdot 2^{-1/4} = 4830^0$ ansetzt. Da die Schwerebeschleunigung an der Sonnenoberfläche $g = 2{,}74 \cdot 10^4$ beträgt, so vermag der Gasdruck nur eine Masse von $6 \cdot 10^{-6}$ g zu tragen. Wir müssen deshalb den Strahlungsdruck in Rechnung ziehen. Bezeichnet $\pi \cdot J_\nu \Delta\nu$

* ZS. f. Phys. **44**, 793, 1927.

** Monthly Not. **84**, 354, 1924; **85**, 111, 1924; **86**, 8, 1924; **86**, 578, 1926.

*** ZS. f. Phys. **46**, 445, 1928. Unsölds Erwiderung auf Anderson in einer Fußnote einer späteren Arbeit entkräftet in keiner Weise dessen Einwände. Denn mit der Annahme $\mu = \text{const}$ setzt Unsöld streng monochromatisches Strahlungsgleichgewicht voraus, und der Strahlungsdruck hängt demnach nur von der Strahlung der Frequenz ν ab, die von der Schicht nach der Photosphäre zurückgestrahlt wird.

den Wert des Strahlungsenergieflusses aus der Photosphäre im Innern der Linien H und K, $\pi F_\nu \Delta\nu$ den austretenden Energiefluß, so stellt

$$2\pi(J_\nu - F_\nu)\frac{\Delta\nu}{c}$$

den pro Sekunde absorbierten Impuls dar. Wir setzen

$$F_\nu = \frac{J_\nu}{r} \quad \text{und} \quad r = 11,$$

wie von Unsöld nach den Messungen Schwarzschilds angenommen wird, ferner

$$J_\nu = \frac{2h.\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{mit} \quad T = 5740.$$

Wird $\Delta\nu$ entsprechend einem Werte $\Delta\lambda = 1$ Å angesetzt, so wird insgesamt pro Sekunde (Druck) ein Impulsmoment vom Betrage $4{,}12 \cdot 10^{-4}$ Dyn absorbiert, und wenn wir durch g dividieren, resultiert als gesamte Masse, die getragen werden kann, $1{,}50 \cdot 10^{-8}$ g. Selbst wenn man diesen Wert mit 2 multipliziert, um den beiden Linien H und K Rechnung zu tragen, und mit 10 gemäß ihrer Breite — dabei den verfügbaren Betrag an Strahlung gewaltig überschätzend und die ganze Linienbreite der Chromosphäre zuschreibend —, so erhält man nur $3 \cdot 10^{-7}$ g. einen Wert, der um den Faktor $0{,}36 \cdot 10^{-4}$ zu klein ist. Folglich kann eine Schicht von 10^4 km Dicke bei dem von Unsöld angenommenen Druck nicht gegen die Schwere an der Sonnenoberfläche getragen werden.

Unsölds Druck würde eine 10^4 mal so intensive Strahlung der Photosphäre verlangen, als tatsächlich wirksam ist. Er hat die nach außen dringende Strahlungsintensität, erforderlich, um seine Masse zu tragen, nicht nach innen verfolgt. Allerdings bleibt bei monochromatischem Strahlungsgleichgewicht der Strahlungsdruck konstant; dies folgt aus der Konstanz des Nettostroms nach außen. Der Energiefluß nach innen und außen wächst jedoch nach innen wie eine lineare Funktion der optischen Masse an. Bei Unsölds Druck würde die Intensität der Photosphärenstrahlung schon nach sehr geringer Tiefe erreicht werden. Verringern wir Unsölds Druck von $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Atm. im Verhältnis der Masse, die vom Strahlungsdruck getragen werden kann, zu der Masse, die aus seinem Druck folgt, d. h. multiplizieren wir mit dem Quotienten $\frac{1{,}50 \cdot 10^{-8}}{8{,}4 \cdot 10^{-3}}$, so erhält man den Wert $3 \cdot 10^{-13}$ Atm., der für $\Delta\lambda = 1$ Å dem von mir ursprünglich geschätzten Werte entspricht.

Es leuchtet ein, daß die Schicht, deren Gleichgewicht Unsöld betrachtet, nicht die Sonnenchromosphäre sein kann. Er nimmt thermodynamisches Gleichgewicht an, fußend auf Sahas Formeln; eine kurze Überlegung lehrt, daß die von ihm untersuchte Schicht nichts anderes als die viel dünnere „umkehrende Schicht" ist. Der Verlauf der Druckverteilung, zu der er in dieser Schicht geführt wird, ist jedoch wesentlich durch den von ihm angenommenen Wert für $\mu = 1{,}64$ bedingt, also einem Werte μ, dem Verhältnis von selektivem Strahlungsdruck zur Gravitationswirkung auf ein Ca^+-Atom, der größer als 1 ist. Mir scheint, daß dieser Wert für μ nicht zu rechtfertigen sei.

Denn erstens berechnet er ihn aus einem theoretischen Werte des Einsteinschen Koeffizienten $B_{1\to 2}$, nämlich

$$B_{1\to 2} = \frac{\pi e^2}{m \cdot h \cdot \nu}.$$

Sicherlich kann aber diese Berechnung höchstens bis auf einen Faktor der Ordnung 1 genau sein, denn sie enthält keine speziellen Annahmen über die besonderen Eigenschaften eines Ca^+-Atoms (es sei denn in dem speziellen Werte für ν). Aus dem errechneten Werte für $\mu = 1{,}64$ läßt sich darum nicht die Schlußfolgerung ziehen, daß der tatsächliche Wert von μ größer als 1 sei*.

Zweitens, die Dichteverteilung, die aus einem Werte von $\mu > 1$ resultiert, ist physikalisch unannehmbar. In Unsölds Theorie kann der Bruchteil Ca^+-Atome in der umkehrenden Schicht niemals den Wert $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{1{,}64}$ überschreiten; den Rest bilden Ca^{++}-Atome. Infolgedessen läßt seine Theorie keinen Raum für das Auftreten neutraler Ca-Atome in größeren Tiefen. In Wahrheit müssen wir erwarten, daß in der umkehrenden Schicht die relative Anzahl der Ca^+-Atome anfänglich bis zu einem Maximum (fast $= 1$) mit zunehmender Tiefe und entsprechend zunehmendem Druck ansteigt, alsdann aber mit weiter zunehmender Tiefe wieder abnimmt, entsprechend dem Auftreten neutraler Ca-Atome. In Unsölds Theorie können neutrale Ca-Atome nicht früher auftreten, als bis wir die Photosphäre erreichen. Ich sehe darum kaum eine Möglichkeit, Unsölds Atmosphäre stetig an die übrige Sonne anzuschließen.

---

* Es besteht auch noch eine Unsicherheit in der Restintensität in der Mitte der Linie. M. Minnaerts kürzlich mitgeteilte Messungen (ZS. f. Phys. **45**, 610. 1927) liefern $r = \frac{100}{7} = 14$, wodurch sich Unsölds Wert für μ von 1,64 auf 1,28 reduziert.

Drittens, sollte zu irgend einem Zeitpunkt an der Oberfläche der umkehrenden Schicht $\mu > 1$ werden, so müssen notwendigerweise Ca^+-Atome so lange ausgestoßen werden, bis sich eine abschirmende Schicht von genügender Dicke gebildet hat, um durch ihre Rückstrahlung den Wert für μ auf einen Betrag angenähert gleich 1 herabzudrücken. Die sich so herausbildende abschirmende Atomschicht ist gerade die Chromosphäre.

Es sei ferner erwähnt, daß das Theorem $\mu = \text{const}$, wie es von Unsöld angenommen wird, nur für monochromatisches Strahlungsgleichgewicht gilt. In der umkehrenden Schicht weicht das monochromatische Strahlungsgleichgewicht einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht, wie ich kürzlich gezeigt habe*, und μ nimmt nach innen ab, schließlich nach einer Exponentialfunktion der optischen Tiefe. Man kann nur in der Chromosphäre μ als streng konstant voraussetzen, und hier ist $\mu \leq 1$.

In einer Arbeit, die ich vor kurzem den Monthly Notices** (zeitlich später als Unsölds Arbeit) eingereicht habe, habe ich gezeigt, daß alle Schwierigkeiten verschwinden, wenn wir einen Wert für μ annehmen, der an der Oberfläche der umkehrenden Schicht den Wert 1 nicht überschreitet. Der Druck wächst dann stetig nach innen. Der Bruchteil an Ca^+-Atomen steigt zu einem Maximum (nahezu 1) an in einer Schicht von einigen hundert Kilometern Dicke; der Druck an dieser Stelle ist etwa gleich $2 \cdot 10^{-7}$ Atm. Mit weiter zunehmender Tiefe steigt der Druck stetig weiter, und Ca^+-Atome weichen Ca-Atomen. Dieser Wert von $2 \cdot 10^{-7}$ Atm. für den Druck ist nur zufällig von der gleichen Ordnung wie Unsölds Wert. Dieser hängt von seinem für μ angenommenen Werte $\mu = 1{,}64$ ab und dem zweiten Ionisationspotential χ_2 des Calciums; meiner dagegen ist unabhängig von μ und wird von dem ersten und zweiten Ionisationspotential des Calciums bestimmt. Den Druck, bei welchem der Bruchteil an Ca^+-Atomen ein Maximum wird, berechne ich nach der Formel

$$p_{(Ca^+ \max)} = (K_1 \cdot K_2)^{1/2},$$

wo K_1 und K_2 die Gleichgewichtskonstanten für die erste und zweite Ionisationsstufe nach Sahas Formel darstellen.

Es erhebt sich nun die Frage, was ereignet sich an der Oberfläche der in thermodynamischem Gleichgewicht befindlichen Schicht? Bei thermodynamischem Gleichgewicht würde die Restintensität in H und K,

---

* Monthly Not. **87**, 697, 1927.

** Ebenda **88**, Jan. 1928.

auf Ca^+-Atome wirkend, einen Strahlungsdruck ausüben, der in Abwesenheit einer darüberliegenden Schicht die Gravitationswirkung übertreffen würde. Dementsprechend würden, wie schon oben erwähnt, diese Atome so lange ausgetrieben werden, bis sich eine abschirmende Schicht von genügender Dicke ausgebildet hätte, so daß ihre Rückstrahlung an der Grenzschicht die Atome im Gleichgewicht erhielte. Allerdings werden nahe der Grenzfläche selbst, entsprechend dem Drucke bei thermodynamischem Gleichgewicht, die Ca^{++}-Atome in beträchtlicher Überzahl sein. Aber die Ca^{++}-Atome werden nicht vom Strahlungsdruck herausgetrieben. Infolgedessen kann in der abschirmenden Schicht von Ca^+-Atomen nicht thermodynamisches Gleichgewicht herrschen*, da keine Kraft wirksam ist, um die dem Gleichgewicht entsprechende Zahl von Ca^{++}-Atomen zu tragen, und die Zusammenstöße unzureichend sind.

In meiner Arbeit zeige ich, daß der Partialdruck der Ca^+-Atome an der Basis der Chromosphäre stetig in den Partialdruck übergeht, der an der Oberfläche der in thermodynamischem Gleichgewicht befindlichen Schicht herrscht. Tatsächlich werden beide Schichten allmählich ineinander übergehen; man erhält aber ein befriedigendes Modell der Verhältnisse, wenn man eine klar definierte Grenzfläche voraussetzt.

Da die Chromosphäre sich nicht in thermodynamischem Gleichgewicht befindet, so kann man auf sie Sahas Formel nicht anwenden. Wollen wir einen Einblick in den Grad der Ionisation von Ca^+-Atomen dort gewinnen, so müssen wir die Häufigkeit von photoelektrischen Auslösungen von Elektronen durch Licht einer Wellenlänge kürzer als 1044 Å berechnen. Bei unserer völligen Unkenntnis der Sonnenstrahlung in dieser Gegend sind wir nicht imstande, eine Abschätzung vorzunehmen. Würde sie wie ein schwarzer Körper strahlen, so würde jedes Ca^+-Atom alle 140 Sekunden einmal ionisiert werden (wie ich in meiner letzten Arbeit zeige); doch muß dieser Wert eine außerordentliche Unterschätzung der Lebensdauer eines Ca^+-Atoms darstellen, da die Sonnenstrahlung unterhalb einer Wellenlänge von 1044 Å durch Absorption und Streuung stark geschwächt sein muß.

Der springende Punkt ist, daß eine quasi-permanente, weit ausgedehnte Ca^+-Chromosphäre als beobachtete Erfahrungstatsache existiert. Es ist darum nutzlos, nachweisen zu wollen, daß sie nicht existieren

---

* Als Beleg hierfür habe ich in Untersuchungen über die Chromosphäre gezeigt, daß das Verhältnis n_2/n_1 von Atomen in angeregtem und normalem Zustande nicht durch die Boltzmannsche Formel bestimmt wird, sondern von der einfallenden Strahlung der Frequenz ν abhängt.

sollte. Wir kennen keinen Mechanismus, der Ca^{++}-Atome gegen die Schwerewirkung in der Schwebe halten könnte. Wir schließen demgemäß, daß er dort auch nicht vorhanden ist. Wir schließen ferner, daß die Chromosphäre sich nicht in thermodynamischem Gleichgewicht befindet, und daß das Tempo, in dem Ca^{+}-Atome photoelektrisch ionisiert werden, so langsam ist, daß der beobachtete quasi-permanente Zustand möglich wird. Dies ist die allgemein gehaltene Antwort auf Unsölds Kritik.

Die obersten Schichten der „umkehrenden Schicht" müssen gewissermaßen als ein Reservoir von Atomen verschiedenster Art aufgefaßt werden, in einem dem thermodynamischen Gleichgewicht nahen Zustande befindlich. Selektiver Strahlungsdruck wirkt auf einige der Atome und treibt sie, der Schwerewirkung entgegen, hoch. Es bildet sich die Chromosphäre aus.

Diese Theorie erklärt das gleichzeitige Auftreten von He-Atomen neben Ca^{+}-Atomen in der Chromosphäre, obwohl das Ionisationspotential für He-Atome so hoch ist. Sie erklärt ebenso die Gegenwart neutraler Ca-Atome, wie es den Beobachtungen entspricht. Der Kernpunkt ist, daß die Ionisation in der Chromosphäre nicht nach der Sahaschen Formel bestimmt wird, sondern sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit bestimmt, in welchem photoelektrische Ionisation und Wiederersatz der Atome durch den von unten wirkenden Strahlungsdruck sich die Wage halten, unter Vernachlässigung der Zusammenstöße. Sobald also ein Ca-Atom zu Ca^{+} ionisiert wird, wird ein anderes Ca-Atom herausgetrieben werden und an seine Stelle treten. Sobald ein Ca^{+}-Atom zu einem Ca^{++}-Atom ionisiert wird, wird ein anderes Ca^{+} ausgestoßen werden, und das entstandene Ca^{++}-Atom wird in die Gegend thermodynamischen Gleichgewichts zurückfallen.

Universität Manchester, Januar 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Realisierung einer rationellen Lichteinheit mit Hilfe absoluter Messung der Gesamtstrahlung*.

Von **Carl Müller** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Im Verfolg einer auf Wunsch von Herrn Nernst unternommenen Neubestimmung der Konstanten σ wird unter Vergleichung mit der Warburgschen rationellen Lichteinheit untersucht, mit welchen Aussichten eine vereinfachte rationelle Lichteinheit auf die absolute Messung der Gesamtstrahlung gegründet werden kann. Wenn man als Normale die Flächenhelle des absolut schwarzen Körpers bei derjenigen Temperatur definiert, bei der der absolut schwarze Körper pro Flächeneinheit einseitig ein bestimmtes (z. B. abgerundetes) Wattquantum ausstrahlt, so erfordert die Realisierung einer solchen Lichteinheit zur Temperatureinstellung nur eine relativ einfache Anordnung zur absoluten Messung der Gesamtstrahlung ähnlich wie bei den σ-Messungen. Zur Reproduzierung der Lichteinheit auf 1% wäre die Gesamtstrahlung auf etwa 4‰ genau zu messen (bei Warburg relativ auf 0,6‰). Gegenüber den σ-Messungen besteht jedoch die Erleichterung, daß Fehler aus der Temperatureinstellung wegfallen und mangelnde Strahlerschwärze bei grauen Strahlern sich nur zum Teil geltend macht, ferner große Strahlungsintensitäten und Empfängerdimensionen verfügbar sind, andererseits gegenüber der Warburgschen Methode die erforderlichen Strahlertemperaturen ermäßigt sind.

Von Herrn E. Warburg ist unter Hinweis auf die Definition des wahren Ohm bezüglich der neu zu wählenden Lichteinheit darauf aufmerksam gemacht worden**, daß die neue Lichteinheit nicht nur möglichst gut reproduzierbar sein, sondern auch möglichst wenig willkürliche Annahmen enthalten, d. h. möglichst rationell sein solle. Lichteinheiten, die auf ein besonderes Material, wie einen Schmelzpunkt, z. B. den Platinschmelzpunkt, gegründet sind, erscheinen Warburg, auch in Kombination mit der Hohlraumstrahlung, nicht genügend rationell, abgesehen davon, daß der Einfluß des Reinheitsgrades einen Unsicherheitsfaktor bilde und die Lichtfarbe z. B. beim Platinschmelzpunkt im Vergleich zu den modernen Metallglühlampen zu gelblich sei.

---

* In den Grundgedanken als Exposé überreicht bei der Gesamtsitzung der Delegierten zu den Subkommissionssitzungen der Internationalen Beleuchtungskommission zu Bellagio am 1. September 1927 durch freundliche Vermittlung von Herrn Dziobek.

** E. Warburg, Verh. D. Phys. Ges. **19**, 3, 1917.

Ähnliche Bedenken bezüglich einer speziellen Materialauswahl gelten, vom Warburgschen Gesichtspunkt betrachtet, auch von der eleganten, erstmalig Gesamtstrahlungsmessungen zur Temperaturfixierung benutzenden Methode zur Gewinnung einer Lichteinheit, welche Lummer und Kurlbaum* zur Reproduzierung der Temperatur eines Strahlungskörpers ausgearbeitet haben. Lummer und Kurlbaum fixierten die Temperatur eines elektrisch geglühten Platinbandes dadurch, daß bei ihr die bolometrisch gemessene Gesamtstrahlung des Platins durch Vorschalten eines bestimmten Absorptionsmittels auf ein Zehntel geschwächt werden sollte. Als Absorptionsmittel benutzten sie eine 2 cm dicke Wasserschicht in einem Gefäß mit parallelen, 1 mm dicken Wänden aus Quarz, als Meßgerät für die Strahlung Bolometer aus äußerst dünnen Platinstreifen, die nach besonderen Vorschriften elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen waren.

Auch die Methode von Lummer und Kurlbaum ist also mehrfach an besondere Materialeigenschaften geknüpft, und vermutlich liegt hier einer der Gründe, weswegen sich auch diese Einheit trotz der von Lummer und Kurlbaum erzielten Reproduzierbarkeit auf 1 % nicht einzuführen vermochte.

E. Warburg hat — unzweifelhaft ein bedeutsamer Schritt — das Lichteinheitsproblem auf eine rationelle Basis zu stellen unternommen. Er hat vorgeschlagen, als Lichteinheit die normal gerichtete Lichtstärke eines Hohlraumstrahlers von bestimmter Öffnung bei einer festgesetzten Normaltemperatur in der Art zu normieren, daß diese Normaltemperatur durch vergleichende Messungen von schwarzer Gesamtstrahlung und spektraler Strahlung bei der Normaltemperatur T_0 und einer oder mehreren Hilfstemperaturen T_1, T_2 gewonnen wird, die nicht genau bekannt zu sein brauchen, weil sie rechnerisch herausfallen**

---

* O. Lummer und F. Kurlbaum, Ber. d. Berl. Akad. 1894, S. 229.

** Das bolometrisch zu messende Verhältnis der Gesamtstrahlungen liefert vermöge des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes $x_{1,0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^4$, also das Verhältnis der Temperaturen. Das Verhältnis $y_{1,0}$ der Spektralstrahlungen bei T_1 und T_0 gibt vermöge des Wienschen Gesetzes eine zweite Beziehung zwischen T_1 und T_0: $y_{1,0} = e^{\frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)}$, wo c die zweite Konstante des Strahlungsgesetzes bedeutet. Durch Kombination beider Gleichungen kann man T_0 in der radiometrischen Temperaturskale finden. In den Ausdruck für die festzusetzende Normaltemperatur $T_0 = -\frac{c \lg e}{\lambda} \frac{x_{1,0}^{-1/4} - 1}{\lg y_{1,0}}$ geht die Konstante c des Strahlungs-

Der Warburgsche Lichteinheitsvorschlag besitzt neben der rationellen Basis den wichtigen Vorzug, daß nur Relativmessungen erforderlich sind und daß Korrektionen wegen selektiver Eigenschaften nur in zweiter Ordnung eingehen. Andererseits ist gegen ihn das Bedenken geltend gemacht worden, daß die Genauigkeitsanforderungen der notwendigen Vergleichsmessungen teilweise außerordentlich hohe sind (bis etwa 0,6 ‰) und daß ihre Durchführung einen sehr komplizierten apparativen Präzisionsaufbau benötigt. (In das Verhältnis der Gesamtstrahlungen, das auf mindestens 0,6 ‰ zu messen ist, gehen beispielsweise fünf Einzel- bzw. Korrektionsmessungen ein.)

Im folgenden möchte ich im Zusammenhang mit einer auf Wunsch von Herrn Nernst unternommenen Neubestimmung der Konstanten σ der Gesamtstrahlung auf eine andere Möglichkeit, zu einer rationellen Lichteinheit zu gelangen, hinweisen, die in der Definition ebenfalls von willkürlicher Stoffauswahl frei ist, jedoch nur eine sehr einfache Apparatur- und Meßmethode erfordert und durch das Kuratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in deren Arbeitsplan aufgenommen ist.

Mein Vorschlag geht dahin, als Normale die senkrecht gerichtete Flächenhelle des absolut schwarzen Körpers bei derjenigen Temperatur festzusetzen, bei der der absolut schwarze Körper pro Flächeneinheit insgesamt nach einer Seite ein bestimmtes (zweckmäßig abgerundetes) Wattquantum ausstrahlt. Einheit der Lichtstärke wäre dann wie bei Warburg das Produkt aus dieser Flächenhelle und einer Fläche passender Größe.

Zur Reproduzierung dieser Lichteinheit würde nur nötig sein, an einem geeigneten Hohlraumstrahler als absolut schwarzem Körper (z. B. einem Vakuumofen), die Gesamtstrahlung, welche durch ein bekanntes Diaphragma hindurchtritt, nach einer der bekannten σ-Bestimmungen mittels äqui-

---

gesetzes ein, deren Wert nie absolut genau bekannt sein wird. Um die Lichteinheit von ihrer genauen Kenntnis unabhängig zu machen, empfiehlt Warburg, festzusetzen, daß der Bestimmung von T_0 ein fester Wert von c zugrunde zu legen ist, z. B. der von der Reichsanstalt vorgeschlagene Wert 14300 Mikron/Grad. Wenn spätere Messungen zu einem besseren Wert von c führen sollten, bleibt trotzdem die Normaltemperatur und damit die Lichteinheit ungeändert. Nur wäre dann die Normaltemperatur durch eine andere, nämlich c'/c mal so große Zahl ausgedrückt. Es besäße dies Verfahren eine gewisse Ähnlichkeit mit der Einführung des internationalen Ohm neben dem wahren Ohm.

valenter Stromheizung des Empfängers absolut zu messen*. Die Strahlertemperatur wäre dabei ansteigend so einzustellen, daß die in Watt ausgewertete Wärmestrahlung des schwarzen Körpers dem normierten Wattwert entspricht, wenn man die im beschränkten Raumwinkel der Meßapparatur erfaßte Wärmestrahlung definitionsgemäß auf die ganze vordere Halbkugel umrechnet. Die bei dieser Strahlertemperatur vorhandene senkrechte Flächenhelle des schwarzen Körpers ergäbe dann die Normale für die Lichteinheit.

---

* Bei einer σ-Bestimmung ermittelt man beispielsweise die Energie, welche von einem strahlenden Flächenelement bekannter Temperatur einem thermischen Empfänger bekannter Größe und Temperatur aus bestimmtem Abstand zugestrahlt wird, nach Kurlbaums Vorgang dadurch in absolutem Maß, daß man zunächst die Temperaturerhöhung des Empfängers bei Bestrahlung mißt und dann dem Empfänger durch direkte Stromheizung die gleiche Temperaturerhöhung erteilt. Die aufgenommene Strahlungsenergie ist dann c. p. der aufgewendeten, in absoluten Einheiten auszudrückenden Wattheizung äquivalent. Für die vorliegende Aufgabe sind besonders die schnell ansprechenden Empfängeranordnungen geeignet; bespielsweise der klassische Bolometer-Empfänger von F. Kurlbaum (Wied. Ann. **65**, 746—760, 1898) (Ermittlung der Temperaturerhöhung aus der Widerstandserhöhung) oder vorteilhafter noch — weil auch bei ungleich dicken Empfängerstreifen richtige Werte liefernd — die grundlegende Thermosäulenmethode von F. Paschen [Ann. d. Phys. (4) **38**, 30—42, 1912], welche die vom Empfänger rückwärts abgehende Wärme integrierend mißt und in den Untersuchungen von W. Gerlach [Ann. d. Phys. (4) **38**, 1, 1912] richtungsgebend geworden ist; oder die weiteren Ausgestaltungen durch W. W. Coblentz und Emerson (Bull. Bur. of Standards **12**, 503, 1916), C. Müller (vgl. S. 757 und 760), A. Kussmann (ZS. f. Phys. **25**, 58, 1924). Gegenüber allen σ-Methoden besteht indes bei der vorgeschlagenen Lichteinheitseinstellung der wesentliche vereinfachende Unterschied, daß bei der Lichteinheitseinstellung eine zahlenmäßige Kenntnis der absoluten Temperatur T des schwarzen Strahlers nicht nötig ist, wie sie sonst die Berechnung von σ aus der Beziehung: Gesamtstrahlung $S = \sigma \cdot T^4$ erfordert. Denn bei der gewählten Definition wird ja die für die normierte Flächenhelle notwendige Strahlertemperatur implizite gerade mittels der normierten Strahlungsintensität (Wattzahl) eingestellt. Demgemäß gehen auch Zahlenwerte für die Konstante σ nicht ein, bzw. bleiben in ihren Änderungen ohne Belang. An sich könnte man auch hierfür eine Normaltemperatur T zahlenmäßig definieren und unter Zugrundelegung eines bestimmten σ-Wertes dann diese Normaltemperatur mit Hilfe absoluter Gesamtstrahlungsmessung gemäß dem Stefan-Boltzmannschen Getetz $S = \sigma \cdot T^4$ reproduzieren. Eine derartige Definition wäre ein gewisser Parallelismus mit dem von Warburg vorgeschlagenen, eingangs erörterten Weg, zunächst eine zahlenmäßige Normaltemperatur festzusetzen und diese dann durch Strahlungsmessungen zu reproduzieren. Ein solches Verfahren enthielte aber den bei mir vermeidbaren Umweg, daß in die zahlenmäßige Temperaturdefinition immer ein Zahlenwert der Konstanten σ einginge, der nur angenähert richtig ist, jedenfalls Veränderungen mit fortschreitender Meßgenauigkeit erfahren könnte und dann zahlenmäßige Änderungen der Normaltemperatur nach sich ziehen würde, ähnlich wie bei Warburg die eingehende Exponentialkonstante c_2.

Entscheidende Voraussetzung für die zu wählende Lichteinheit ist neben möglichst rationeller Definition und einfacher experimenteller Durchführbarkeit ihre ausreichend genaue Reproduzierbarkeit. Hinsichtlich der hierfür in Frage kommenden Genauigkeitsanforderungen seien vorerst folgende orientierende Hinweise gegeben:

In dem in Frage kommenden Temperaturbereich steigt die Flächenhelle der Hohlraumstrahlung etwa mit der zehnten Potenz, die der Gesamtstrahlung mit der vierten Potenz an. Fordert man daher für das erste als Sicherheit der Lichteinheit im Hinblick darauf, daß die besten Bestimmungen hervorragender Beobachter bezüglich der Hohlraumflächenhelle beim Platinschmelzpunkt noch eine ganze Reihe von Prozenten abweichen*, eine Reproduzierbarkeit der Lichteinheit von 1 %, so würde dies bedeuten, daß die Gesamtstrahlung auf etwa 0,4 % absolut richtig gemessen werden muß. Gegenüber den Schwankungen, die die veröffentlichten Bestimmungen der Konstanten σ der Gesamtstrahlung seitens der besten Beobachter noch aufweisen, erscheint dieser Genauigkeitsanspruch immerhin vorerst sehr hoch. Es ist aber zu bedenken, daß für die Einstellung einer Normaltemperatur im Hohlraumstrahler mittels absoluter Messung der Gesamtstrahlung die Verhältnisse in mehrfacher Hinsicht wesentlich günstiger liegen als bei der Bestimmung der Konstanten σ. Außerdem glaube ich im Verfolg meiner von Herrn Nernst veranlaßten σ-Bestimmung in den kritischen Bestimmungsgrößen so wesentliche methodische Verbesserungen und Genauigkeitssteigerungen erzielt zu haben, daß das vorliegende Problem damit in den Bereich der Durchführbarkeit gerückt ist.

1. Bei der Bestimmung der Konstanten σ bildet die Unsicherheit der wahren Temperatur des Strahlers eine wesentliche Fehlerquelle (bei Kussmann z. B. etwa ein Drittel der geschätzten Gesamtunsicherheit). Für die vorliegende Lichteinheitsaufgabe hingegen fällt diese Fehlerquelle, wie schon oben angedeutet, völlig weg, da ja hier die Temperatur nicht durch irgendwelche Anschlüsse eingestellt wird, sondern eben direkt mittels der normierten Energie.

2. Für die Ausgeglichenheit des Hohlraumstrahlers und seine Schwärze sind bei der in Frage kommenden hohen Temperatur durch den intensiven Strahlungsaustausch und den kurzwelligen Strahlungscharakter günstige Verhältnisse zu erwarten. Kohle-Hohlraumstrahler, als Hochfrequenz-Induktionsofen ohne abkühlende Zuleitungen geheizt und eventuell durch Hilfswicklungen in der Temperaturverteilung aus-

* 4 bis 6 % nach E. Brodhun und Fr. Hoffmann, ZS. f. Phys. **37**, 151, 1926; Ives, Journ. Frankl. Inst. **197**, 147 und 359, 1924.

gleichbar, dürften hierfür besonders aussichtsreich sein, sobald das Problem genau einstellbarer Hochfrequenzheizung befriedigend gelöst ist. Etwaige Abweichungen hinsichtlich Schwärze und Ausgeglichenheit gehen für die Lichteinheit im Fall eines grauen Strahlers nur mit der Differenz der Exponenten der Gesamtstrahlungs- und Lichtzunahme ein; ebenso cet. par. Meßfehler am strahlenden Diaphragma, wenn das gleiche Diaphragma für die Begrenzung der Messung der Lichtstärke und Gesamtstrahlung wirkt.

Auf der anderen Seite sind die Temperatur- und Energieanforderungen bezüglich des Strahlers im Vergleich zu der oberen Temperaturgrenze der Warburgschen Methode mäßig* und mit den modernen Vakuumstrahlern bequem zu erfüllen. Auch für die vorliegende Methode können im übrigen Normaltemperatur und Lichtfarbe in weiten Grenzen beliebig gewählt werden.

3. Die Intensität der Gesamtstrahlung ist bei der hohen Lichteinheitstemperatur sehr bedeutend (bei 2360° abs. rund 10 mal höher als beim Goldschmelzpunkt). Dies würde erlauben, mit relativ großen, präzis zu messenden Abständen und Empfängerdimensionen zu arbeiten, ferner die relative Genauigkeit der Einzelmessung, die schon bei den σ-Messungen vielfach mehr als $1\,^0/_{00}$ beträgt, weiter zu steigern.

4. Die wesentlichsten Fehlerquellen liegen bei den bisherigen Absolutmessungen der Gesamtstrahlung teils in der begrenzten Genauigkeit, mit der die durch Strahlung bzw. Strom zu erwärmende Empfängerfläche definiert bzw. auszumessen ist, teils und vor allem aber nach Gerlach u. a. in der Unsicherheit, mit der die mangelnde Schwärzung des Empfängers und die Absorption im Strahlengang bisher in Rechnung zu setzen war. Auch die Möglichkeit fälschender Aufheizung der vor dem Empfänger liegenden Teile wird vereinzelt als Bedenken hervorgehoben (Valentiner)**. Allen diesen Fehlerquellen gegenüber hoffe ich mit meiner Meßanordnung günstigere Voraussetzungen gewonnen zu haben:

a) Die von Paschen*** angegebene Thermosäulen-Empfänger-Konstruktion erlaubt auch in der Modifikation durch Coblentz**** nur an relativ schmalen Empfängerstreifen die mittlere Temperaturerhöhung integrierend zu kontrollieren. Kussmann† hat, um die Fehler aus der

---

* Etwa 2360° abs. gegenüber etwa 2800° abs. bei Warburg, falls die Farbtemperatur der Wolfram-Vakuumlampe als Lichteinheitstemperatur angestrebt würde.

** S. Valentiner, Ann. d. Phys. (4) **39**, 489, 1912; **41**, 1056, 1913; W. Gerlach, ebenda **40**, 701, 1913.

*** F. Paschen, Ann. d. Phys. **38**, 30, 1912.

**** W. W. Coblentz und W. B. Emerson, Bull. Bur. of Stand. **12**, 503, 1916.

† A. Kussmann, ZS. f. Phys. **25**, 60, 69, 1924.

Breitenmessung und den Randeinflüssen durch breitere Empfängerstreifen herabmindern zu können, als integrierenden thermischen Indikator auf Anregung von Rubens ein Mikroradiometer verwandt, auf das er die rückwärtige Ausstrahlung des breiten Empfängerbandes durch eine Steinsalzlinse konzentrierte. Die hierbei zur Wirkung kommende geringfügige zusätzliche Ausstrahlung des Streifens verlangt indes eine sehr sorgfältige Fernhaltung falscher Strahlung.

Günstiger dürfte die von mir gewählte Anordnung sein, bei der die mittlere Temperaturerhöhung einer großen breiten Streifenfläche durch ein rückwärts angeordnetes Flächenbolometer gemessen wird*, das analog der Paschenschen Thermosäule auch durch die vom Empfängerstreifen aufsteigende erwärmte Luft unmittelbarer geheizt wird.

b) Einen merklichen Unsicherheitsfaktor bildete bisher auch die Definition und Ausmessung der wirksamen Länge des Empfängerstreifens, die bisher durch Anlöten gewalzter Folienstreifen an stärkere Zuleitungsbacken oder durch Einklemmen in solche erfolgte oder durch Anlöten dünner Potentialdrähte fixiert wurde (Coblentz). Eine ausreichend sichere und präzise Kontaktgrenze ist hiermit verständlicherweise schwer erzielbar.

Bei meiner Anordnung werden sehr präzis begrenzte Empfängerstreifen aus gleichmäßig dicker galvanischer Metallfolie in folgender Weise gewonnen:

Eine auf einer dünnen metallischen Tragschicht t galvanisch niedergeschlagene gleichmäßig dünne Streifenfolie von etwa 1 μ Stärke, die ihrerseits wieder mit einer wenige μ dicken Schutzschicht s überdeckt ist (Fig. 1), wird auf einer isolierenden Unterlage h durch eine Glasplatte z mit genau geschliffenen Querflächen abgedeckt (Fig. 2). Die hervorstehenden Folienteile werden dann kathodisch in einem galvanischen Bade mit Kupfer zu dicken Anschlußstellen v verstärkt, die sich an den Glasfazetten mit außerordentlicher Präzision ausbilden (Fig. 2). Der so gewonnene Folienstreifen (Fig. 3) wird gemäß Fig. 5 und 6 mit seinen Endverstärkungen v auf starke Kupferanschlüsse Cu gelötet, die auf einem Schieferrahmen montiert sind, und es wird dann durch vorsichtiges Abätzen der dünnen Schutzschichten t und s unter mikroskopischer Kontrolle die eigentliche Empfängerfolie a freigelegt (Fig. 4). Man erhält auf diese Weise bis auf weniger als $^1/_{100}$ mm präzis begrenzte Streifenlängen, frei

* C. Müller, ZS. f. Instrk. **44**, 119, 1924.

von Peltiereffekten usw., die nach Ausmessung in üblicher Weise durch Platinierung geschwärzt werden.

c) Die wichtige, nachträglich schwierig genau durchzuführende Schwärzungskorrektion (betreffs unvollständiger Strahlenabsorption am Empfänger) ist bei meiner Anordnung in folgender Weise ausgeschaltet: Vgl. die schematischen Fig. 7 und 8, welche einen Schnitt quer durch den Empfängerstreifen längs der Linie *n n* darstellen (senkrecht zu der Zeichnungsebene der Fig. 1 bis 6). Der Empfänger *a* ist mit schrägen Seitenblenden *l* so in eine spiegelnde Halbkugel *b* nach Lummer, Paschen eingebaut, daß der nicht absorbierte Strahlungsanteil auf den Empfänger zurückgeworfen wird, andererseits aber keine fälschende Bestrahlung erfolgt, vielmehr zugleich eine präzise Ausmessungsmöglichkeit der Empfängerbreite gewährleistet ist. *e* (Fig. 5 und 8) ist das hinter dem Empfänger *a* angeordnete, als thermischer Indikator dienende Streifenbolometer, *m* eine Kontrollblende gegen gebeugte Randstrahlung, die, ohne den σ-Wert zu beeinflussen, eingeschoben werden kann.

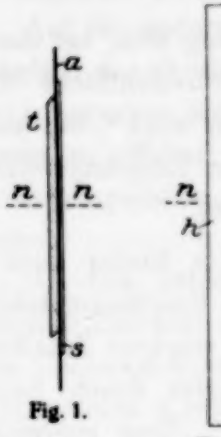


Fig. 1.

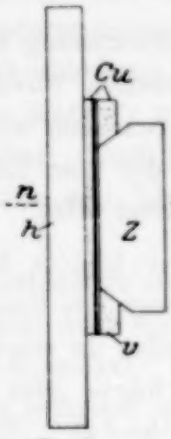


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

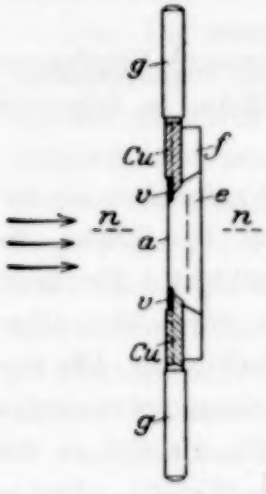


Fig. 5.

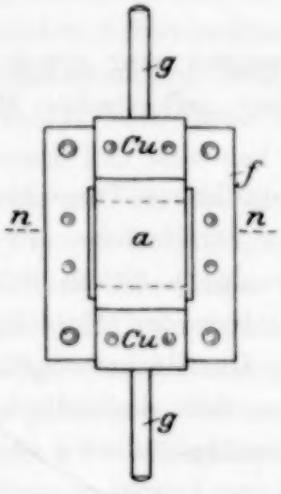


Fig. 6.

Bei der auch von Coblentz benutzten Paschen-Gerlachschen Anordnung, bei der ein schmaler Empfängerstreifen seitlich durch parallel davor liegende polierte Silberblenden begrenzt wird, ist der Einbau in eine spiegelnde Halbkugel nicht statthaft, weil ein Teil der die Silberblenden treffenden Strahlung auf dem Rückweg über die Halbkugel fälschend auf den Empfängerstreifen gelangen könnte. Bei der von mir gewählten Empfängeranordnung erfolgt die seitliche Begrenzung

des Streifens a durch schräg gestellte geschliffene Silberstreifen l, welche die vom Ofen her sie treffende Strahlung nicht in die Halbkugel zurückwerfen, sondern gegen die unter kleinem Winkel dagegengeneigte Hohlkehlen p der geschwärzten Kupferblende k, an der sie absorbiert wird (vgl. Fig. 8).

d) Fehler und Absorptionen im Strahlengang dürften am sichersten durch Einbau und Evakuieren oder Spülen des ganzen Strahlengangs mit reinem Stickstoff, wie von Mendenhall und Forsythe bei Gesamtstrahlungsmessungen durchgeführt und von mir bei den σ-Bestimmungen benntzt, ausgeschaltet werden *.

e) Bei den bisherigen Absolutmessungen der Gesamtstrahlung wurden die Empfängererwärmungen getrennt für Strahlung und Stromheizung

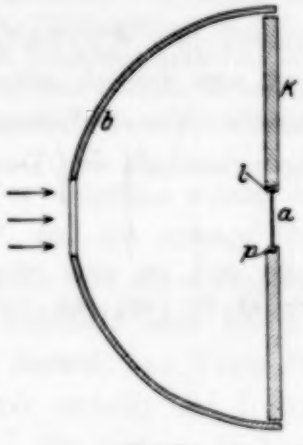


Fig. 7.

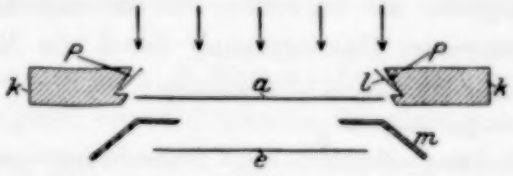


Fig. 8.

durch Abwarten der Endwerte der Galvanometerausschläge ermittelt, indem zwischen Bestrahlung und Stromheizung jeweils eine Abkühlungspause (zwecks Nullpunktskontrolle) eingeschaltet wurde. Die lange Dauer derartiger Einzelmessungen (etwa 1 Minute) erschwert — abgesehen von dem Bedenken, daß die lange Bestrahlung unzulässige Erwärmungen im Strahlengang zur Folge haben könnte — die für die Lichteinheit erforderliche Konstanthaltung der Strahlertemperatur.

Meine Methode arbeitet demgegenüber dauernd mit stationärem Erwärmungszustand, indem sie den Empfänger zunächst dauernd z. B. durch Stromheizung so weit erwärmt, daß keine Änderung des Galvano-

* Ob sich bei der hohen Hilfstemperatur der Warburgschen Methode (2800° abs.) gegenüber der unteren Temperatur (2100° abs.) die subtile Gleichheit der eventuellen Absorptionsverhältnisse — bis auf weniger als 0,6 ‰ — erreichen lassen wird, erscheint angesichts der starken Gasabgabe und Kohlenstoffverdampfung bei sehr hohen Temperaturen vorerst fraglich.

meterausschlags mehr erfolgt, wenn bei Abschaltung der Stromheizung eine unmittelbare Ersatzerwärmung des Empfängerstreifens durch Bestrahlung (Klappenziehen) bewirkt wird. Die Durchführung jeder derartigen Kompensationseinzelmessung erfordert nur noch 5 bis 8 Sekunden. Bei Ausbildung des Klappenschirms als Spiegel (Reflexionsprisma), der die Strahlung wechselweise dem Folienempfänger freigibt, bzw. dem Photometer zuleitet, wären hiermit sehr schnelle wechselseitige Gesamtstrahlungs- und Lichtintensitätsmessungen möglich.

Die einfache Meßanordnung des vorbeschriebenen Definitionsvorschlages und ihre stete Bereitschaft dürfte die Methode außer zur direkten Eichung von sekundären Glühlampennormalen usw. auch zur Ermittlung der Flächenhelle des schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der Temperatur besonders empfehlen.

Zunächst soll indes angesichts des Vorzugs des Warburgschen Lichteinheitsvorschlages, nur Relativmessungen von freilich sehr hoher Genauigkeit zu erfordern, deren experimentelle Verwirklichung mit dankenswerter Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angestrebt werden*.

* Vgl. C. Müller, ZS. f. Beleuchtungswesen **28**, 76 u. 89, 1922. Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt, ZS. f. Instrk. **41**, 69, 1921; **43**, 119, 1923; **44**, 232, 1924; **45**, 175, 1925; **46**, 330, 1926.

Zur Interpretation des Paramagnetismus der Eisengruppe.

Von **Otto Laporte** in Ann Arbor, Michigan.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Die von A. Sommerfeld und dem Verfasser früher gegebenen Formeln für die Suszeptibilität enthalten die Aufspaltungen der Grundterme der Spektren der betreffenden Ionen. In dieser Arbeit werden die Aufspaltungen mittels der relativistischen Dublettformel berechnet. Die auf diesem Wege rein spektroskopisch erhaltenen Magnetonenzahlen stimmen in keinem Falle mit den beobachteten überein. Auch bei den seltenen Erden scheint sich derselbe Effekt bemerkbar zu machen. Verschiedene mögliche Erklärungen dieser Diskrepanz werden diskutiert.

Vor ungefähr einem Jahre zeigten A. Sommerfeld und der Verfasser*, daß die strenge Gültigkeit des Curieschen Gesetzes $\chi = C/T$ wesentlich von der Gruppierung der Niveaus der einzelnen paramagnetischen Moleküle oder Ionen abhängt. In mehreren wichtigen Arbeiten zeigte darauf Van Vleck**, daß man vom Standpunkt der Wellenmechanik sowohl das Langevinsche Gesetz für den Paramagnetismus als auch die analoge Debyesche Formel für die Molekularrefraktion ableiten kann. Der Van Vlecksche Beweis, der in weitem Maße vom Modell unabhängig ist, hat nur zur Voraussetzung, daß in den in Frage kommenden, mit permanenten magnetischen oder elektrischen Momenten begabten individuellen Systemen keine dem Grundterm so nahe benachbarten angeregten Zustände vorkommen, die zu Frequenzen Anlaß geben, welche von der Größenordnung kT/h sind.

Da, wie in der oben erwähnten Arbeit gezeigt wurde, solche natürliche mit kT/h vergleichbare Frequenzen in der Tat in der Eisengruppe vorkommen, ist zur Interpretation der dort gemessenen Magnetonenzahlen nicht nur die Kenntnis der tieferen Terme der betreffenden Ionen notwendig, sondern auch die genaue Kenntnis der Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Termen.

---

* O. Laporte und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **40**, 333, 1926.

** J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927.

Es sei hier gleich bemerkt, daß dieser die Interpretation der Magnetonenkurve der Eisengruppe so sehr erschwerende Umstand für die seltenen Erden nicht (oder nur unwesentlich; vgl. S. 768) berücksichtigt zu werden braucht, da die Aufspaltungen wegen der viel höheren Kernladung bedeutend größer als kT/h geworden sind. Die überraschend gute Übereinstimmung der Hundschen* theoretischen Magnetonenkurve mit den gemessenen Werten für die seltenen Erden sehen wir als deutlichen Beweis an, daß diese auf die Theorie der Serienspektren aufbauende Interpretation im Prinzip richtig ist. Es ist wichtig, festzustellen, daß sich in der Tat die Quantenzahlen der tieferen Terme der Ionen auch in Lösung erhalten und daß der Einfluß der Anionen sowie der Moleküle des Lösungsmittels nur geringfügig ist. Wir wünschen dies besonders im Hinblick auf Versuche von Joos** und von Bose*** hervorzuheben, welche die Interpretation der Magnetonenzahlen auf ganz anderer Basis versuchen.

Die Ableitung der nötigen Formeln sei in Kürze gegeben. Wir gehen aus von der Energie eines Atoms oder Ions im Magnetfeld:

$$\varepsilon_{j,m} = m g(j,l,s)\,\mu_B H, \tag{1}$$

wo m die magnetische Quantenzahl, g den Landéschen Aufspaltungsfaktor, μ_B das Bohrsche Magneton und H die Feldstärke bedeutet. Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen durch j unterschiedenen Niveaus eines Termmultipletts sei

$$\varepsilon_j = hc\,\Delta\nu_j, \tag{2}$$

wo $\Delta\nu_j$ den Abstand vom tiefsten Niveau des Terms bedeutet. Dann wird die mittlere magnetische Energie, d. h. das Produkt von Magnetisierung M und Feldstärke H von N Ionen:

$$\frac{MH}{N} = \frac{\chi H^2}{N} = \frac{\sum_j \sum_m \varepsilon_{j,m}\, e^{-\frac{\varepsilon_{j,m}+\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_j \sum_m e^{\frac{\varepsilon_{j,m}+\varepsilon_j}{kT}}}. \tag{3}$$

* F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

** G. Joos, Ann. d. Phys. **81**, 1076, 1926.

*** D. M. Bose, ZS. f. Phys. **43**, 864, 1927. Dieser Verfasser sieht als Hauptvorteil seiner Theorie die Erklärung des von der Art des Metalls unabhängigen Einstein-de Haas-Effekts an. Dieser scheint jedoch eher dadurch zustande zu kommen, daß das Verhältnis der magnetischen und mechanischen Momente der freien Leitungselektronen, nicht der Metallatome gemessen wird.

Durch Entwickeln der e-Funktion nach Potenzen von H erhält man in erster Näherung:

$$\chi = \frac{\mu_{\text{eff.}}^2}{3kT}; \quad \mu_{\text{eff.}}^2 = \mu_B^2 \frac{\sum_j j(j+1) g_j^2 \cdot (2j+1) e^{-\frac{hc\Delta\nu_j}{kT}}}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{hc\Delta\nu_j}{kT}}}, \tag{4}$$

was mit der l. c. gegebenen Formel übereinstimmt*.

Wegen des Auftretens der $\Delta\nu_j$ wäre im Prinzip also zur Berechnung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe eine genaue Kenntnis der Spektren der zwei- und dreifach ionisierten Atome nötig. Die Hundsche Theorie der Spektren gibt in der Tat eine genaue Voraussage über den Charakter des tiefsten Terms, d. h. über die Quantenzahlen l, s, j. Die Berechnung der Aufspaltungen $\Delta\nu_j$ wurde dagegen (l. c.) durch Durchrechnung der zwei Grenzfälle $hc\Delta\nu_j \gg kT$ und $hc\Delta\nu_j \ll kT$ umgangen. Auf diese Weise ergaben sich zwei Magnetonenkurven für sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen. Bis auf zwei lagen in der Tat alle beobachteten Magnetonenwerte zwischen diesen beiden Kurven.

Die in letzter Zeit erzielten großen Fortschritte in der Entwirrung höherer Funkenspektren haben nun gezeigt, daß die Sommerfeldsche relativistische Dublettformel

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{(Z-\sigma)^4}{n^3 l(l+1)} \tag{5}$$

die Aufspaltungen homologer Terme in Funkenspektren gleicher Elektronenzahl gut wiederzugeben vermag. Dadurch wird es jetzt möglich, die in (4) vorkommenden $\Delta\nu_j$ für die höheren Funkenspektren aus denen der weniger ionisierten Spektren zu berechnen und einen genauen Vergleich der Theorie mit der Erfahrung auszuführen.

---

* Es sei hier auf folgenden Fall aufmerksam gemacht. Nehmen wir die Separation $\Delta\nu_j$ als sehr klein an, selbst verglichen mit der durch das Feld hervorgerufenen Aufspaltung, dann muß man in obigen Formeln ε_m durch

$$\varepsilon_{m_s, m_l} = (2m_s + m_l)\mu_B H$$

und die einfachen Summen überall durch doppelte nach m_s und m_l ersetzen. Man erhält dann

$$\mu_{\text{eff.}}^2 = \mu_B^2 [4s(s+1) + l(l+1)].$$

Tatsächlich sind aber die in der Eisengruppe vorkommenden $\Delta\nu_j$, obwohl sie mit kT/hc vergleichbar sind, immer groß gegen μH. Um bei der uns interessierenden Größenordnung der $\Delta\nu$ die obige Formel anwenden zu dürfen, müßte man außerdem zu sehr hohen Temperaturen gehen, um das Entwickeln der e-Funktion zu rechtfertigen. Obige von Van Vleck gegebene Formel scheint auf unseren Fall nicht anwendbar.

Obwohl es für Spektren mit nur wenigen Elektronen, d. h. am Anfang der Periode, zweckmäßiger erscheint, statt der Sommerfeldschen Dublettformel (5) die Landésche, welche $(Z-\sigma)^4$ durch $Z_i^2 Z_a^2$ ersetzt, zu benutzen, haben wir uns im folgenden durchweg der ersteren bedient, selbst wenn man dadurch einen stärkeren Gang der Abschirmungszahlen in Kauf nehmen muß. Es geschah das, um alle σ-Werte von der gleichen Größenordnung zu haben.

Die Terme, die die Hundsche Theorie für die Normalzustände der einzelnen Ionen voraussagt, sind bzw. für 0, 1, 2, 3 ... d-Elektronen:

$$^1S,\ ^2D,\ ^3F,\ ^4F,\ ^5D,\ ^6S,\ ^5D,\ ^4F,\ ^3F,\ ^2D,\ ^1S.$$

Sie sind in der ersten Hälfte der Periode, d. h. bis zum ^6S-Term, regelrecht, in der zweiten verkehrt.

Nach einer noch unpublizierten Theorie von Goudsmit müssen die Aufspaltungen der für zwei, drei, sieben und acht Elektronen als Grundterme erscheinenden F-Terme mit $\frac{5}{7}$ multipliziert, d. h. gleichsam vom l-Wert 3 auf den l-Wert 2 reduziert werden, um eine Anwendung von (5) zu ermöglichen.

Tabelle 1.

Konfiguration d^z	Term	Spektrum	$\Sigma \Delta\nu_j$	σ	μ_W
d^1	^2D	K	2,74	16.08	—
		Ca^+	60,8	13,60	—
		Sc^{++}	197	12,40	12,4
		Ti^{+++}	384,5	11,83	10,4
d^2	^3F	Sc^+	184,9	13,21	—
		Ti^{++}	421,9	12,44	15,8
d^3	^4F	Ti^+	307,6	13,17	—
		V^{++}	580	12,64	16,1
		Cr^{+++}	912	12,45	13,0
		Mn^{++++}	1270	12,20	10,0
d^4	^5D	V^+	339,3	13,17	—
		Cr^{++}	566	12,8	18,6
		Mn^{+++}	852	12,6	15,7
d^6	^5D	Mn^+	635,3	13,48	—
		Fe^{++}	998	13,1	32,3
d^7	^4F	Fe^+	1244,9	13,24	—
		Co^{++}	1890	13,1	32,8
d^8	^3F	Co^+	1650	13,55	—
		Ni^{++}	2347	13,31	27,8
d^9	^2D	Ni^+	1530	13,65	—
		Cu^{++}	2130	13,4	17,64

Die so erhaltenen Abschirmungskonstanten σ, Aufspaltungen $\Delta\nu$ und [nach (4) berechneten] Weissschen Magnetonenzahlen μ_W sind in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengestellt. Extrapolierte Werte sind durchweg kursiv gedruckt. Auf folgendem Wege wurde die Rechnung ausgeführt: In den meisten Fällen ist der zur Konfiguration d^z gehörige Term im ersten Funkenspektrum beobachtet. Die Summe seiner Aufspaltungen findet sich in der vierten Spalte. Sodann wurden mittels Formel (5) — nach eventueller Multiplikation mit $\frac{5}{7}$ — die zugehörigen Abschirmungszahlen σ berechnet und auf höhere Funkenspektren extrapoliert. Bei dieser Extrapolation wurde nicht nur die bekannte langsame

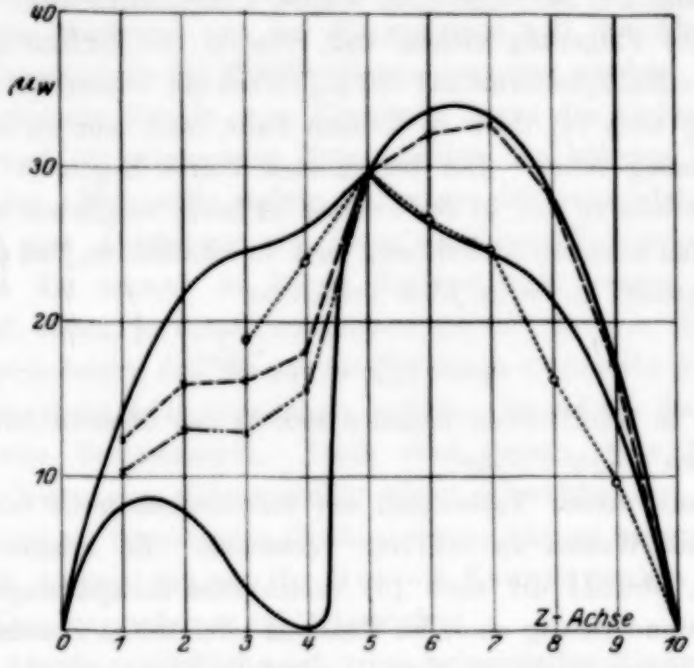


Fig. 1.

Abnahme der σ korrespondierender Terme mit zunehmender Kernladung in Betracht gezogen, sondern auch die Änderung der σ in entsprechenden Termreihen vom Typus $(d^{z-1}s)$ und $(d^{z-2}s^2)$, deren Aufspaltungen in zahlreichen Funkenspektren bekannt sind*. Nur für acht bzw. neun Elektronen sind die betreffenden Terme ^3F bzw. ^2D überhaupt noch in keinem Spektrum aufgefunden worden. Unsere in diesen Fällen vielleicht etwas unsichere Extrapolation hat aber auf die in der letzten Spalte angegebenen μ_W-Werte nur geringen Einfluß. Wie man aus der gleich zu beschreibenden Fig. 1 ersieht, sind für acht und neun d-Elektronen die berechneten μ_W-Werte gegen eine Änderung der $\Delta\nu$ nur wenig empfindlich.

* Vgl. mehrere Arbeiten von R. C. Gibbs und H. E. White, Phys. Rev. 1927.

Unsere jetzige Figur ist der l. c. mitgeteilten ähnlich. Die beiden ausgezogenen Kurven stellen wie früher die theoretischen Werte μ_W für $hc\Delta\nu \gg kT$ und $hc\Delta\nu \ll kT$ dar. Die durch lang gestrichelte bzw. strichpunktierte Linien verbundenen Kreuzchen sind die in der sechsten Spalte der Tabelle angegebenen berechneten μ_W-Werte. Die experimentellen Werte, dieselben wie in der früheren Arbeit, sind durch Kreise dargestellt, die durch fein gestrichelte Linien verbunden sind.

Wie man sieht, kann von Übereinstimmung in keinem der Fälle, wo ein vielfacher Term vorliegt, die Rede sein. Nur für die Konfiguration d^5, die einen ^6S-Term, einen Einfachterm, zur Folge hat, ergibt sich, wie auch schon l. c. hervorgehoben wurde, Übereinstimmung. Man kann die allgemeine Folgerung ziehen, daß, obwohl der Einfluß der höheren Niveaus eines Multipletterms auf den μ_W-Wert ein wesentlicher sein muß, die Mittelung nach (4) doch in keinem Falle auch nur zu annähernder Übereinstimmung führt. Die berechneten Werte liegen in der ersten Hälfte der Periode zu tief, in der zweiten zu hoch, verglichen mit den gemessenen. Man kann die Abweichung auch so formulieren, daß die nach (4) berechnete Anzahl Ionen im j-ten Teilniveau

$$n_j = (2j + 1)\, e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \tag{6}$$

zu klein ist; in Wirklichkeit befinden sich in den höheren Niveaus mehr Ionen als nach obiger Formel.

Man kann diesen Tatbestand auf verschiedene mehr oder weniger unbefriedigende Weisen zu erklären versuchen. Es könnte behauptet werden, daß, obwohl die nach (5) berechneten Aufspaltungen im gasförmigen Zustand richtig sind, im flüssigen oder festen Zustand die verschiedenen Niveaus nicht so genau, jedenfalls nicht was ihren Abstand betrifft, erhalten zu sein brauchen. Unbefriedigend ist an diesem Erklärungsversuch, daß man nicht einsieht, warum die ^5D- und ^4F-Terme, die für sechs und sieben Elektronen als Grundterme erscheinen, im flüssigen oder festen Zustand so gut wie gar nicht aufgespalten sein sollen, und warum für acht und neun Elektronen in den Termen sogar die Reihenfolge der Niveaus umgekehrt wie im Gaszustand sein soll. Andererseits muß aber doch eine gewisse Veränderung der Terme und Niveaus beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand stattfinden. Denn nur so kann man sich die zuerst von Joos hervorgehobene Tatsache erklären, daß, obwohl die Absorption der Lösungen der Salze der Eisengruppe im Sichtbaren liegt, sicherlich keines der in Frage kommenden Funkenspektren Absorptionslinien mit einer Wellen-

länge größer als 1700 Å.-E. aufweist. Überhaupt ist es nur plausibel, daß die (um mehrere Volt) höheren Terme im Spektrum eines Ions in Lösung beträchtlich verändert, z. B. dem Grundzustand näher gerückt werden, da solche Terme doch zu viel weniger stabilen, leichter beeinflußbaren Zuständen gehören. So erklärt sich auch der von Joos (l. c.) erwähnte Zeemaneffekt der Absorptionslinien der Lösungen seltener Erden, der durchaus von dem im Gaszustand zu erwartenden abweicht. Wie indessen schon hervorgehoben wurde, verbieten die erfolgreiche Berechnung der Magnetonenzahlen der seltenen Erden und die vielfachen Bestätigungen der zu dieser Berechnung benutzten Pauli-Hundschen Theorie die Annahme der von Joos vertretenen Anschauung, daß in Salzlösungen überhaupt nur der Magnetismus und die Absorption von Komplex-Ionen, nicht der Metallkationen gemessen werden.

Des weiteren könnte man Einwände gegen den Gebrauch der Verteilungsformel (6) wegen der Metastabilität der höheren Niveaus eines Terms richten. Man sollte meinen, daß wegen des metastabilen Charakters tatsächlich eine Anhäufung von Ionen in diesen Zuständen stattfinden würde, da die einmal in diesen Zustand gekommenen Ionen keine Gelegenheit haben, in den Grundzustand zurückzukehren. Indessen überlegt man sich leicht, daß ein solches Verhalten ebensosehr die Intensitätsregeln der Multipletts verändern müßte, besonders die Ornstein-Dorgelosche Summenregel. Doch sind gerade diese Regeln durch zahlreiche Messungen sichergestellt; kleine Abweichungen von einer für uns gar nicht zu beachtenden Größenordnung können ungezwungen durch beginnende Abweichung von der Russell-Saundersschen Kopplung zu anderen Kopplungsschemas erklärt werden.

Man könnte schließlich noch einen prinzipiellen Einwand gegen die Art der benutzten Statistik und damit gegen (6) richten. Die für Ionen zweifellos zu benutzende Fermi-Dirac-Statistik verknüpft, wie Pauli* gezeigt hat, aufs engste die Verteilung über die verschiedenen Translationsenergieniveaus ε_s und über die Energieniveaus des individuellen Teilchens, ε_j und ε_m. Es dürfen nämlich nur solche Ionen gleiche j- und m-Werte haben, die verschiedene Translationsenergien besitzen. Es ist nun durchaus denkbar, daß im flüssigen und besonders im festen Zustand die Tranlationsbewegungsmöglichkeiten so eingeschränkt sind, daß die Verteilung über die Niveaus des individuellen Ions nicht mehr der Maxwell-Boltzmannschen entspricht, sondern daß mehr Ionen in den

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

höheren Zuständen sind. Dies würde dem Verhalten eines der Fermi-Diracschen Statistik folgenden Gases bei sehr tiefen Temperaturen entsprechen, wo ja auch mehr Moleküle in höheren Niveaus ε_s sich befinden, als einer reinen Boltzmannverteilung entspräche (Nullpunktsenergie und -druck). Andererseits spricht gegen diese Auffassung die weitgehende Unabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität, sowohl vom chemischen Charakter des Anions (z. B. Chlorid oder Sulfat) als auch vom Aggregatzustand (festes Salz oder verdünnte Lösung).

Eine Diskrepanz im gleichen Sinne, wie sie in der Eisengruppe vorliegt, findet sich übrigens auch in der Magnetonenkurve der seltenen Erden. Wie schon erwähnt, konnte Hund gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielen unter der Annahme, daß die Aufspaltungen der Grundterme groß sind verglichen mit kT/h. Nur im Falle des Eu^{+++}-Ions ergab sich eine größere Abweichung, die l. c. ebenfalls durch Hereinspielen der höheren Niveaus zu deuten versucht wurde. Es ist aber nicht schwierig, diesen Einfluß quantitativ zu schätzen, obwohl noch keine Spektren der seltenen Erden entwirrt sind. Denn ebenso wie die in Tabelle 1 auf S. 764 angegebenen Abschirmungszahlen alle in der Nähe der Abschirmungszahl des Röntgendubletts $M_{32}M_{33}$ liegen, muß es auch möglich sein, in erster Näherung die Aufspaltungen des in Eu^{+++} den Normalzustand repräsentierenden $^7F(f^6)$-Terms aus der Abschirmungszahl des Dubletts $N_{43}N_{44}$ zu erhalten. Indem wir für diese letztere den üblichen Wert 34 einsetzen, erhalten wir für die Totalaufspaltung Δ^7F etwa 5400 und nach (4) für die Magnetonenzahl in Weisseinheiten:

$$\mu_W = 8{,}51,$$

während als beobachtete Werte

$$15{,}5 \quad \text{und} \quad 17{,}9$$

angegeben werden. Der berechnete Wert ist viel zu klein. Die Abweichung ist also in derselben Richtung und von derselben Größenordnung wie in der Eisengruppe. Es scheint sich also hier um einen allgemeinen Effekt zu handeln, der sowohl in der Eisengruppe wie in den seltenen Erden auftritt.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine ähnliche Diskrepanz hingewiesen, die von Kuhn* in seinen Untersuchungen über die anomale Dispersion von Metalldämpfen entdeckt wurde. Aus der Magnetorotation konnte Kuhn direkt die Anzahl Atome in einem bestimmten Quanten-

* W. Kuhn, Danske Vid. Selskab 7, Nr. 12, 1926.

zustand bestimmen. Er fand nun für Thalliumdampf einerseits die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur in den beiden tiefen Termen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ sich befindenden Atome, andererseits berechnete er das Verhältnis der Besetzungszahlen der beiden Niveaus aus dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz. Die beiden so ermittelten Werte für $n_{3/2}/n_{1/2}$ stimmten nicht miteinander überein; und zwar ergab sich nach der Quantenstatistik ein etwa fünfmal kleinerer Wert. In Wirklichkeit schienen also fünfmal mehr Atome sich im höheren Zustand $^2P_{3/2}$ zu befinden, als nach dem Verteilungsgesetz vorausgesehen war. Eine Deutung der Erscheinung wurde von Kuhn nicht gegeben. Diese von Kuhn bemerkte Abweichung von der Boltzmannverteilung liegt in derselben Richtung wie die von uns diskutierte in der Eisen- und Erdengruppe.

Zum Schluß sei noch einmal die Wichtigkeit neuer Messungen hervorgehoben, die die Abhängigkeit der Magnetonenzahlen von der Temperatur, die durch (4) gefordert ist, nachprüfen sollen. Wenn auch, wie wir gesehen haben, der Absolutwert des magnetischen Moments durch die hier gegebenen Formeln nicht richtig wiedergegeben wird, so ist es doch wichtig, zu erfahren, ob in der Tat für höhere oder niedrige Temperaturen die beiden Grenzkurven erreicht werden. Auch die spezifische Wärme der Salze der Eisengruppe sollte den Einfluß der höheren Niveaus des Grundterms des Ions zeigen, wovon man sich durch zweimalige geeignete Differentiation der Zustandssumme $\sum g_j e^{-hc\Delta\nu_j/kT}$ nach der Temperatur überzeugt. Durch Messung der spezifischen Wärme müßten sich viele der hier aufgeworfenen Fragen entscheiden lassen, insbesondere die Frage, wieweit die im Gaszustand als Spektralterme auftretenden Energiezustände auch im festen oder flüssigen Zustand vorhanden sind.

Herrn Stud. R. F. Bacher, der die vielen numerischen Rechnungen ausführte, sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Den Herren Dennison, Goudsmit, Oppenheimer und Uhlenbeck bin ich für viele Ratschläge und Diskussionen zu großem Danke verpflichtet.

Ann Arbor, Mich., U. S. A., University of Michigan Januar 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen.

Von **A. Kussmann** und **B. Scharnow** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1928.)

Die bei der Alterung der Heuslerschen Legierungen auftretenden magnetischen Anomalien wurden bisher durch die Richarzsche Theorie gedeutet, nach der die Elementarmagnete infolge „Komplexbildung" eine Herabsetzung ihrer freien Richtbarkeit erfahren sollten. Es wird die Unrichtigkeit dieser Theorie sowie der bisherigen Alterungsversuche gezeigt und der physikalische und metallographische Nachweis für eine bei etwa 130° liegende Umwandlung erbracht, deren mehr oder weniger vollkommener Verlauf für die merkwürdigen magnetischen Erscheinungen verantwortlich gemacht werden kann, da den beiden Phasen verschiedene Sättigungswerte und Curie-Punkte zukommen. Auch die bei der Alterung auftretenden extrem hohen Koerzitivkräfte lassen sich durch die mit der Umwandlung verbundenen Volumkontraktionen und die dadurch bewirkten inneren Spannungen erklären.

Einleitung.

Von den magnetisierbaren Legierungen des Mangans sind diejenigen mit Aluminium und Kupfer (im engeren Sinne als Heuslersche Legierungen bezeichnet) am meisten der Gegenstand eingehender Untersuchungen* gewesen, die sich sowohl auf die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung als auch von der thermischen Behandlung erstreckten. Die atomaren Vorstellungen, die man sich dann als Resultat dieser Arbeiten über das merkwürdige ferromagnetische Verhalten dieser Legierungen bildete, sind trotz aller Mängel bis heute** im wesentlichen unverändert geblieben, so daß das Problem zu einem gewissen Abschluß gelangt zu sein schien. Eine etwas eingehendere Untersuchung wird jedoch ergeben, daß diese Vorstellungen von falschen Voraussetzungen und Beobachtungen ausgingen und nicht imstande sind, die Erscheinung richtig zu erklären.

Von der Gesamtheit der Al–Cu–Mn–Legierungen ist nur ein kleines Gebiet ferromagnetisch. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der überhaupt erreichbaren Magnetisierbarkeit — die im günstigsten Fall bis zu $^3/_4$ der Werte des Gußeisens betragen kann —, wurden verhältnismäßig früh experimentell festgelegt und von Heusler

* Als Literaturzusammenstellung vgl. O. v. Auwers, Jahrb. f. Radioakt. **17**, 181, 1920 und ZS. f. anorg. Chem. **108**, 49, 1919.

** Vgl. Handb. d. Phys. von Geiger u. Scheel, Bd. XV, 1927.

durch die Annahme einer komplexen Verbindung $[Al(M_3)]_x$ gedeutet, die sich im überschüssigen Cu lösen und der Träger der magnetischen Eigenschaften sein sollte. Diese magnetischen Eigenschaften nun zeigten eine derartige Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte, daß es anfangs bei der großen Menge der Einzelveröffentlichungen schwer schien, überhaupt irgendwelche reproduzierbaren und sich nicht dauernd widersprechenden Resultate zu erhalten. Erst den ausführlichen in Marburg durchgeführten Arbeiten, unter denen besonders die Messungen Takes* hervorzuheben sind, ist eine gewisse Klärung des Beobachtungsmaterials zu verdanken.

Die Erscheinungen bei den dort speziell untersuchten Legierungen stellten sich ungefähr wie folgt dar: Unmittelbar nach der Herstellung im Guß oder auch nach jedesmaliger rascher Abkühlung von Temperaturen oberhalb 400 bis 600° sind sie fast gar nicht magnetisch. Erst durch eine vielstündige künstliche „Alterung" zwischen 100 und 300° gelingt es, einen besser magnetisierbaren Zustand hervorzurufen. Diese Vorgänge wären an sich als Fixierung und labile Beibehaltung eines bei höheren Temperaturen bestehenden unmagnetischen Zustandes noch verständlich. Bei dem durch die Alterung bewirkten Übergang in den magnetisierbaren Zustand traten nun aber zwei Erscheinungsgruppen auf, für die sich in den damals bekannten ferromagnetischen Metallen keine Analogie finden ließ, nämlich eine Verlagerung des Curie-Punktes** und eine enorme Steigerung der Koerzitivkraft. Die Veränderung des magnetischen Umwandlungspunktes erfolgte meist in dem Sinne, daß der beim ersten Auftreten des magnetischen Zustandes gemessene Umwandlungspunkt sich im Verlauf der Alterung um ein beträchtliches Intervall, mitunter 100° und mehr, zu höheren Temperaturen verschob. Noch auffälliger war der Gang der Koerzitivkraft, die an derselben Probe je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit und Alterungstemperatur jeden Wert annehmen konnte, angefangen von praktisch verschwindender Kleinheit bis hinauf zu über 150 Gauß — Zahlen, die nach jeder Seite hin die der damals bekannten besten Weicheisen- und Stahlsorten weit übertrafen.

Es lag nahe, diese beiden merkwürdigen Erscheinungen miteinander in Verbindung zu bringen***. Dieser Gedankengang ist dann in der von

* E. Take, Gött. Abh. (N. F.) 8, Nr. 2, 1911 und (auszugsweise) Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1059, 1910.

** Der Curie-Punkt liegt ja nach der Zusammensetzung zwischen etwa 150° bis 400°. Als Demonstrationsobjekt sind Legierungen mit Bleizusatz bekannt, bei denen die Magnetisierbarkeit schon in heißem Wasser verschwindet.

*** Auf frühere Theorien soll hier nicht näher eingegangen werden.

Richarz begründeten und von Take weiter ausgebildeten magnetischen Komplextheorie durchgeführt worden.

Die Theorie von Richarz und Take.

Als erste Grundlage diente ihr der experimentelle Befund (Versuche von Asteroth* an einer Legierung mit etwa 9 % Al, 74 % Cu und 17 % Mn), daß nach jedesmaligem Erhitzen über den magnetischen Umwandlungspunkt und raschem Abkühlen die Koerzitivkraft klein war (3 Gauß), bei langsamer Abkühlung jedoch umso größere Werte annehmen konnte (bis 18 Gauß), je langsamer der Curie-Punkt durchlaufen wurde, während die Sättigungswerte nur geringe Unterschiede aufwiesen. Die Richarzsche Theorie erklärte diese Ergebnisse nun aus der Superposition zweier Alterungserscheinungen. Von ihnen sollte die erste — meßbar in den Sättigungswerten — durch die Bildung von Elementarmagneten gekennzeichnet sein, aus denen sich der Träger der Magnetisierbarkeit, der bei höheren Temperaturen in seine Bestandteile dissoziiert sei, bei niederer Temperatur wieder zusammensetzte. Darüber hinaus aber sollten in einer zweiten Umlagerung diese Elementarmagnete je nach der Geschwindigkeit ihrer Abkühlung zu mehr oder minder großen Aggregaten („Komplexen") zusammentreten und hierdurch eine Verkleinerung ihrer freien Richtbarkeit erfahren. Diese molekulare Reibung, die sie dem magnetisierenden Felde entgegensetzten, würde dann in der Steigerung der Koerzitivkraft ihren Ausdruck finden. Mit der weiteren Annahme, daß diese „Komplexe" der auflösenden Tendenz der thermischen Agitation erhöhten Widerstand bieten könnten, war

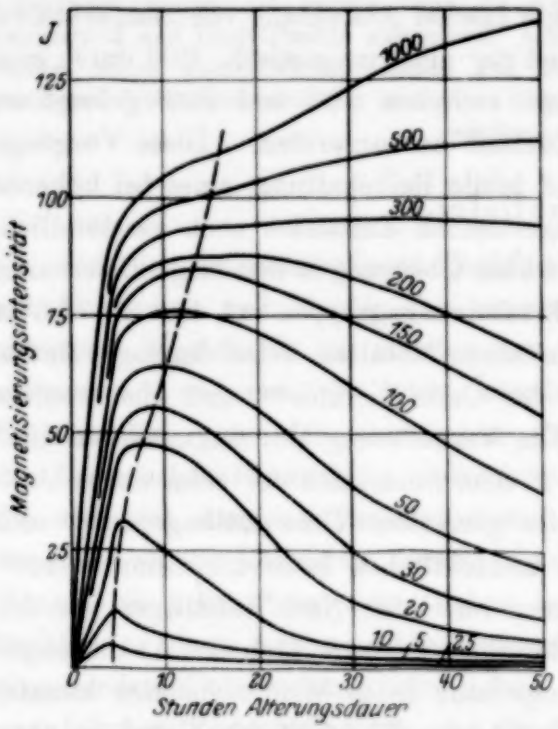


Fig. 1. Messungen von Take.
Die Magnetisierung als Funktion der Alterungsdauer bei der Temperatur 20°. Parameter: Feldstärke.

* P. Asteroth, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 21, 1908.

gleichfalls der Weg zur Erklärung der Verlagerung des Curie-Punktes gegeben. Fig. 1, die den zahlreichen Messungen Takes über die Alterung rasch abgeschreckter Legierungen entnommen ist, diene als ein Hinweis auf die beobachteten Erscheinungen. Während die Werte für $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß rasch einer Grenze zustreben und sie schließlich auch erreichen — bei höheren Alterungstemperaturen rascher als bei tieferen —, zeigt sich, daß für niedrige Feldstärken nach einiger Zeit ein Maximum eintritt, nach dessen Überschreitung die Magnetisierungsintensitäten wieder abnehmen. An dieser Stelle sollte eben der Polymerisationsvorgang und die Bildung der „Komplexe" einsetzen, deren Einfluß umso stärker hervortreten mußte, je größer sie selbst und je kleiner das Feld sei. In guter Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen ergaben andere Versuche, daß sich langsam abgekühlte Legierungen mit bereits sehr hoher Koerzitivkraft nicht weiter altern ließen. Ebenso schienen Messungen der spezifischen Wärme und der Dichte die obigen Schlüsse zu bestätigen, so daß die Richarzsche Theorie imstande war, das damals bekannte Beobachtungsmaterial wenigstens qualitativ zu deuten.

Kritik der Richarzschen Theorie.

Eine kritische Untersuchung der Richarzschen Theorie möge sich zunächst kurz mit der Gültigkeit der in ihr ausgesprochenen magnetischen Sätze und dann mit den metallographischen Vorgängen befassen. Eines der Hauptargumente für das Auftreten von „Komplexen" wäre die (von Take experimentell gefundene) Parallelität der Änderung des Curie-Punktes mit der Koerzitivkraft im Verlauf der Alterung. Wenn dies wirklich den Tatsachen entspräche, so wären alle anderen Eigenschaften von „Komplexen" ohne weiteres leicht ableitbar. Ein solcher so deutlich ausgeprägter Zusammenhang hat sich aber bei allen übrigen ferromagnetischen Elementen und Legierungen nirgends weiter feststellen lassen. Dagegen können andere Beziehungen, die man immer wieder bei den magnetischen Materialien gefunden hat, als viel gesicherter gelten: so zeigt der Curie-Punkt, der eine der „chemischen" Zusammensetzung des Materials eigentümliche Konstante ist, nicht nur bei den Elementen, sondern auch in Legierungsreihen stets eine gesetzmäßige Verknüpfung mit dem Sättigungswert, wobei man in heterogenen Gemengen aus dem Verhalten des letzteren noch Schlüsse auf den „wirksamen Querschnitt" des magnetisierbaren Bestandteils ziehen kann. Umgekehrt hängt die Koerzitivkraft in außerordentlichem Maße von den mechanischen Eigenschaften des Materials ab und kann in gewissen Fällen als ein direktes

Maß der Verfestigung gelten. So ist seit langem schon die Parallelität der Koerzitivkraft mit der Härte bekannt. Dagegen hängt sie — bei derselben Temperatur — mit der ersten Gruppe der den chemischen Zustand kennzeichnenden Werte wenigstens nicht direkt zusammen.

Was nun die experimentellen Grundlagen betrifft, auf denen die Theorie aufgebaut ist, so läßt sich ohne weiteres sagen, daß die meisten Versuche vom metallphysikalischen Standpunkt aus unrichtig sind. So hat beispielsweise Take* in seinen großen Versuchsreihen über die Alterung den einer bestimmten Temperatur entsprechenden Zustand nicht etwa durch Abschrecken fixiert, sondern die Probe jedesmal wieder langsam auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Bei der Kompliziertheit des Zustandsdiagramms hat ihn dieses Verfahren, wie wir weiter unten zeigen werden, schon von etwa 150° zu völlig falschen Resultaten geführt.

Besondere metallographische Untersuchungen über die Al–Cu–Mn-Legierungen liegen nur spärlich vor. Einige englische Arbeiten suchten bereits früh ohne Erfolg im mikrographischen Schliffbild nach der hypothetischen Verbindung $[Al–M_3]_x$. Daß Hand in Hand mit den Alterungsvorgängen auch metallographische Umwandlungen stattfanden, war allerdings schon früh bekannt, doch konnte die Richarzsche Theorie, die die Deutung der magnetischen Vorgänge in molekulare Größenordnungen verlegte, bewußt auf eine Heranziehung verzichten**. Auch Heusler selber geht nicht über die Richarzsche Theorie heraus und berichtet im Rahmen einer anderen Notiz nur kurz, daß im Gegensatz zu der bei hohen Temperaturen bestehenden unmagnetischen festen Lösung der Zustand mit der hohen Koerzitivkraft aus zwei Kristallarten bestände, ohne

---

* Vgl. E. Take, Göttinger Nachr. 1911, S. 49, Zeile 12.

** Soweit uns aus der Literatur bekannt ist, ist erstmalig bereits von Feussner in einem Vortrag im Marburger phys. Kolloquium (1919) der Versuch gemacht worden, die Alterungserscheinungen ganz anders zu erklären, wobei er als Ursache der Umwandlungen das allmähliche Verschwinden von Kristallseigerungen und außerdem bereits einen Phasenzerfall im festen Zustand ansprach (vgl. v. Auwers, l. c.). Leider sind diesen Andeutungen keine weiteren Ausführungen und auch keinerlei Versuche gefolgt. Wie leicht ersichtlich, ist die erste Erklärung nicht stichhaltig, da ja das Homogenisieren von Schichtkristallen ein einmaliger Vorgang ist, der dann bei Temperaturen unterhalb der Soliduslinie nicht wieder rückgängig gemacht werden kann, während die beobachteten magnetischen Erscheinungen sich beliebig oft reproduzieren lassen. Daß Kristallseigerungen vorgekommen sein müssen, geht z. B. ohne weiteres aus der Angabe von Asteroth (l. c.) hervor, daß Legierungen, die chemisch die gleiche Zusammensetzung aufwiesen, von denen die eine durchgeschmiedet sei, die andere aber nicht, einen etwas verschiedenen Curie-Punkt besaßen. Dagegen ist der zweite von Feussner gegebene Hinweis völlig zutreffend.

jedoch weitere Schlüsse zu ziehen. Erst in einer während der Durchführung vorliegender Arbeit erschienenen Untersuchung von Krings und Ostmann* über das Zustandsdiagramm Al–Cu–Mn sind auch die magnetisierbaren Legierungen metallographisch etwas genauer untersucht worden. Die beiden Autoren stellen dabei unter Beweis, daß für diese Legierungen der magnetische Zustand quantitativ immer von dem aus Rotglut abgeschreckten unmagnetischen durch das Auftreten von anderen Kristallarten gekennzeichnet sei. In diesem Punkte berühren sich die Untersuchungen bereits mit den vorliegenden, wenn wir auch den obigen Satz nicht in dieser Allgemeinheit aussprechen möchten. Ferner weisen Krings und Ostmann die Existenz einer Verbindung als unwahrscheinlich nach und gelangen damit zu dem gleichen Schluß wie Leiv Harang** auf Grund röntgenographischer Aufnahmen.

Durchführung von Versuchen.

Während diese beiden letztgenannten Arbeiten mehr die Frage nach der Konstitution des Trägers der Magnetisierbarkeit zu lösen suchten und auf die Theorie der magnetischen Erscheinungen weniger eingegangen sind, hatten sich die Verfasser die Aufgabe gestellt, frühere Messungen der Alterungserscheinungen zu wiederholen und nachzuprüfen, inwieweit die unrichtigen Arbeitsmethoden die Ergebnisse beeinflußt hätten. Dem Umfang des Gebiets entsprechend, konnten nur Stichproben mit vier Legierungen gemacht werden, die natürlich zur Ausarbeitung des unbekannten Zustandsgebietes nicht ausreichen, jedoch genügten, um den Nachweis zu führen, daß die Richarzsche Theorie durch andere Vorstellungen zu ersetzen sei.

Die Legierungen wurden im Vakuum-Hochfrequenzofen durch Zusammenschmelzen aus den Elementen hergestellt. Als Ausgangsmaterialien dienten Elektrolytkupfer sowie reinstes Al und Mn (Kahlbaum). Um die bei der Erstarrung aus der Schmelze möglicherweise auftretenden Schichtkristalle zu beseitigen, wurden die Reguli bei Rotglut durchgeschmiedet und mehrere Stunden bei 900° geglüht. Sodann wurden aus den Stücken kleine Zylinder von 6 mm Durchmesser ausgedreht, an denen die Messungen vorgenommen wurden. Die nachträglich durch Analyse ermittelte Zusammensetzung ergab:

Legierung	a:	8,6 %	Al,	74,1 %	Cu,	16,8 %	Mn,	Spuren	Si	und	Fe	
„	b:	8,7 „	„	73,7 „	„	15,6 „	„	„	„	„	„	
„	c:	9,0 „	„	81,3 „	„	9,5 „	„	„	„	„	„	
„	d:	12,6 „	„	77,1 „	„	10,2 „	„	„	„	„	„	

* W. Krings und W. Ostmann, ZS. f. anorg. Chemie **163**, 145, 1927.
** Leiv Harang, ZS. f. Krist. **65**, 261, 1927.

Die Untersuchung erstreckte sich auf jedesmalige Bestimmung der Dichte, des magnetischen Sättigungswertes, der Koerzitivkraft und die Herstellung eines Schliffbildes. Die Dichtebestimmung — aus Wägung und Wasserwägung — ist aus den später erörterten Gründen der Rißbildung nicht sehr genau, den Zahlen ist daher nur ein orientierender Wert zuzuschreiben. Die Koerzitivkraft wurde magnetometrisch, der Sättigungswert $4\pi J_\infty$ nach der von Gumlich angegebenen Jochisthmus-Methode durch Messung bei den Feldstärken 2000 bis 5000 Gauß bestimmt. Die Genauigkeit betrug bei den magnetischen Messungen etwa 2%. Als Ätzmittel für die metallographische Untersuchung wurde alkoholische Salpetersäure oder Eisenchlorid- oder eine Ammoniumpersulfatlösung verwandt. Mitunter machte sich bei der Ätzung ein Kupferniederschlag unangenehm bemerkbar.

Die Legierungen zeigten trotz ihrer verhältnismäßig geringen Verschiedenheit in der Zusammensetzung ein recht verschiedenes magnetisches Verhalten, eine Tatsache, die auf ein kompliziertes Zustandsdiagramm schließen ließ und eine gemeinsame molekulare Deutung der Alterungserscheinungen von vornherein unwahrscheinlich machte. Es lag daher nahe, auch das Verhalten einer bestimmten Legierung bei verschiedenen Alterungstemperaturen durch das Zustandsdiagramm zu erklären. Als Beispiel sei der Gang der Untersuchung an der Legierung *a* gewählt, die in ihrer Zusammensetzung ungefähr der von Asteroth seinerzeit benutzten Probe entsprach. Nach den vorliegenden Literaturangaben sollten die typischen Zustände der Magnetisierbarkeit bei solchen Proben folgende sein: Von Rotglut abgeschreckt: unmagnetisch; bei 100° gealtert: stark magnetisch mit kleiner Koerzitivkraft; bei etwa 200 bis 240° gealtert: stark magnetisch mit großer Koerzitivkraft. Um nun zunächst einen Überblick über das Zustandsdiagramm bei höheren Temperaturen zu gewinnen, wurden die Proben in der üblichen Weise nacheinander bei den Temperaturen 800, 600, 500, 400, 270 und 200° jedesmal mehrere Stunden (und zwar 1 bzw. 2, 4, 8, 18 und 90 Stunden) geglüht und in Wasser abgeschreckt, wobei kontrolliert wurde, daß sich bereits ein Gleichgewichtszustand eingestellt hätte. Es zeigte sich, daß die Legierungen bis zu 500° aus einem sehr schwach magnetischen Mischkristall bestehen, und daß unterhalb dieser Temperatur ein Zerfall der Mischkristalle in ein heterogenes Gemenge von mindestens zwei Kristallarten stattfindet, wobei insbesondere eine von nadelförmiger Gestalt zu erkennen ist, die sich anfangs hauptsächlich an den Korngrenzen abscheidet. Gleichzeitig findet man eine Zunahme der Magnetisierbarkeit,

ein Ergebnis, daß sich mit den von Krings und Ostmann angegebenen Resultaten deckt. Im Gegensatz zu ihnen möchten wir jedoch die Frage, ob die zwar geringe, aber doch schon deutlich nachweisbare Magnetisierbarkeit auch des Mischkristalls sich nur durch die nicht hinreichend schnelle Abkühlung (oder die Spuren Fe in unseren Proben) erklären ließe, noch offen lassen. Eine Alterung bei 200° wurde 90 Stunden durchgeführt und ergab Koerzitivkräfte von etwa 120° Gauß, so daß wir uns noch in dem durch die Ausbildung hoher Koerzitivkräfte gekennzeichneten Gebiet befanden. Eine darauf folgende 120stündige Alterung bei 100° ergab keine merkbare magnetische und metallographische Änderung mehr, ein Resultat, das durchaus mit den Annahmen der Komplextheorie im Einklang stand, wonach der einmal eingeleitete Polymerisationsvorgang bei tieferen Temperaturen nicht wieder rückgängig gemacht werden könne.

Nachweis einer Phasenumwandlung bei etwa 130° und ihres Zusammenhanges mit den magnetischen Anomalien.

Der Zustand bei einer Alterung bei 100° soll nun aber nach den vorliegenden Angaben eine kleine Koerzitivkraft aufweisen. Es galt daher zunächst, über diese grundlegende Frage Klarheit zu gewinnen. Den bisherigen Versuchen (Take, Hartmann*, neuerdings auch von Heusler** wiederholt), die so durchgeführt sind, daß die von Rotglut abgeschreckte Probe mehrere tausend Stunden bei 80° gealtert wurde, kommt, wie leicht ersichtlich, keine Beweiskraft zu, da sich ja immer der Einwand erheben ließ, daß bei noch längerer Alterung die Werte der Koerzitivkraft vielleicht noch gestiegen wären. Um nun solche langen Alterungen zu vermeiden, gingen wir bei unseren Versuchsreihen von einem anderen Gedankengang aus. Wenn man die ganze Komplextheorie und ihre Erklärung der Koerzitivkräfte fallen ließ, so mußte man annehmen, daß die Gebiete mit der hohen Koerzitivkraft durch irgend eine Phase β gekennzeichnet sei, die von 450 bis etwa 150° stabil sei, während unterhalb 150° irgend eine andere α (mit kleiner Koerzitivkraft) bestehe. Da bei der Abkühlung die bei etwa 450° einsetzende Umwandlung des Mischkristalls in das β-Gebiet bedeutend rascher erfolgen muß als die bei der tieferen Temperatur von 150° liegende Umwandlung in das α-Gebiet, so wird es nur unter geeigneten

* W. Hartmann, Diss. Marburg, 1915.
** Fr. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **161**, 159, 1927.

Abkühlungsbedingungen möglich sein, diesen Übergang der magnetischen Messung zugänglich zu machen, nämlich so, daß man das Gebiet von 450 bis etwa 200° möglichst rasch, das tiefer liegende Gebiet dagegen möglichst langsam durchschreitet. Dadurch wird das β-Gebiet teilweise unterdrückt, an dem doch ausgeschiedenen Bestandteil muß die β/α-Umwandlung zwar verwischt, aber doch prozentual stark zur Auswirkung kommen. Durch geeignete Variationen der Versuche ließ sich in der Tat ein solcher Abkühlungsprozeß finden, der die Richtigkeit obiger Annahmen bestätigte. Es wurde dabei das Gebiet von 600 bis 200° in etwa $1^1/_2$ Stunden, von 200° bis Zimmertemperatur in etwa 5 Stunden durchlaufen, und der den einzelnen Punkten dieser Abkühlungskurve entsprechende Zustand durch Abschrecken in Wasser fixiert. Dieser Abkühlungsprozeß war beliebig oft reproduzierbar und konnte auch rückwärts durchlaufen werden, indem man von dem einmal erreichten Zustand bei Zimmertemperatur ausgehend die Proben einige Minuten auf höhere Temperatur erhitzte (und dann zur Fixierung und Messung wieder abschreckte). Eine solche Versuchsreihe ist in Tabelle 1 und in Fig. 2 auch graphisch dargestellt.

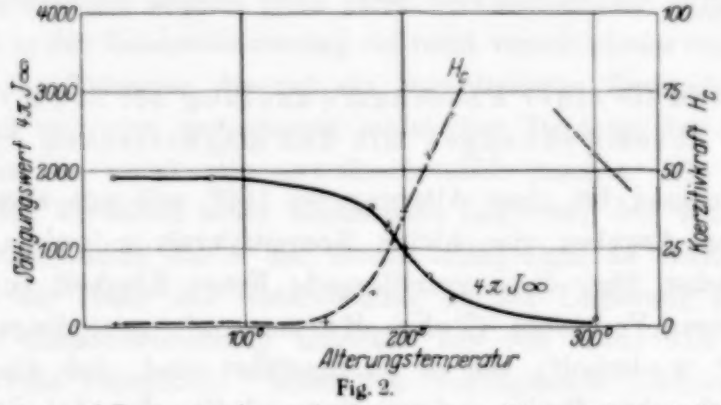


Fig. 2.

Abkühlungs- und Erwärmungskurve der Legierung a. Alterungsdauer je 10 Minuten.

Man ersieht aus der Darstellung, wie der Sättigungswert von etwa 400° an mit dem ersten Auftreten der β-Phase zusammenhängend ansteigt und bei tieferen Alterungstemperaturen allmählich zu höheren Werten führt, ohne jedoch zunächst irgendwo eine deutliche Unstetigkeit zu zeigen. Da nun der Sättigungswert, wie oben erwähnt, eine dem „chemischen" Verhalten des Materials eigentümliche Konstante ist, so hätte man aus diesem Befund zunächst nicht viel für eine Umwandlung folgern können. Dagegen ließen sich durch die Messung der Koerzitivkraft scharf zwei Gebiete unterscheiden, die durch eine bei etwa 130 bis 150° liegende Grenze getrennt sind. Bei Abschreckung von etwa 200° erhielt man

Tabelle 1. Abkühlungs- und Erwärmungsprozeß mit einer Alterungsdauer von 10 Minuten zum Nachweis der Umwandlung.

Alterungstemperatur	Legierung *a*		Legierung *b*	
	Sättigungswert	Koerzitivkraft	Sättigungswert	Koerzitivkraft
Zustand bei 20° . .	1900	1,6 Gauß	2200	5,5 Gauß
10 Minuten „ 100° . .	1900	1,6	2200	4,1
10 „ „ 150° . .	—	2,0	—	—
10 „ „ 180° . .	1540	11,5	1920	2,9
10 „ „ 190° . .	1250	33,0	1650	2,4
10 „ „ 200° . .	1010	37,0	1500	0,6
10 „ „ 215° . .	625	55,0	1130	0,4
10 „ „ 230° . .	370	68,8	420	0,3
10 „ „ 250° . .	—	—	180	—
10 „ „ 300° . .	100	55	20	—

stets große Koerzitivkräfte, ließ man darauf die Proben wieder bis auf 100° langsam abkühlen, so war die Koerzitivkraft auf einen geringen Betrag gesunken. Wie leicht ersichtlich, ist dieser Befund zunächst mit der Richarzschen Theorie schon völlig unvereinbar. Er widerspricht ihrem Hauptgedanken, wonach zur Bildung von Komplexen neben einer bestimmten Temperatur eine gewisse Zeit erforderlich sei, und den Asterothschen Versuchen, wonach einmal gebildete Komplexe (und mit ihr die hohe Koerzitivkraft) bei langsamer Abkühlung eher noch größer werden sollten. Natürlich konnten auch die damaligen Versuche reproduziert werden, jedoch hat Asteroth eben den in der allerersten Zeit der Alterung sich abspielenden Vorgang übersehen. In Tabelle 1 ist so, wie bereits angegeben, ein Erwärmungsprozeß durchgeführt. Von dem Zustand bei Zimmertemperatur (kleine Koerzitivkraft) ausgehend, erhält man bei einer längeren Alterung bei 100° keine Veränderung. Bei 140° aber schon nach zwei Minuten einen deutlich meßbaren Anstieg der Koerzitivkraft. Hielt man sich nun aber längere Zeit oberhalb 140° auf, so war eine Zurückführung der Koerzitivkraft auf die kleinen Werte durch darauf folgende langsame Abkühlung (vgl. eine Alterung unterhalb 130°) um so weniger möglich, je länger man in dem Gebiet der β-Phase verweilt hatte; während die Sättigung auf ihren alten, der Zimmertemperatur entsprechenden Wert stieg, blieb die hohe Koerzitivkraft erhalten (= Resultate von Asteroth).

Aus diesen Versuchen geht ohne Zweifel die Existenz einer mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden reversiblen Umwandlung hervor. Da sich aber im Sättigungswert noch keine Veränderung geäußert hatte, so wäre die Annahme abwegig, daß zwei verschiedenen Phasenbestand-

teilen etwa so verschiedene Koerzitivkräfte eigentümlich wären. Da jedoch die Koerzitivkraft ein empfindliches Kriterium für den mechanischen Zustand eines magnetisierbaren Materials ist, so konnte man eventuell den Schluß ziehen, daß die bei der Alterung bereits nach 10 Minuten schon auftretenden geringen Umwandlungen starke mechanische Verformungen und Eigenspannungen im Material bewirkt hatten, die sich so in der Koerzitivkraft äußern mußten.

Verlauf der Alterung.

Es wurde nun der Prozeß des allmählichen Überganges der einen bei Zimmertemperatur stabilen Phase in die andere durch ein längeres Altern oberhalb 200° genauer verfolgt. Die Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.

Daueralterung bei 210° (Legierung a) und 230° (Legierung b).

Legierung a			Legierung b		
Alterungsdauer	Sättigungswert	Koerzitivkraft Gauß	Alterungsdauer	Sättigungswert	Koerzitivkraft Gauß
—	1350	7,0	—	1900	2,4
10 Min.	290	52,5	10 Min.	370	0,3
5 Stdn.	640	86,0	3 Stdn.	100	20
29 „	2500	130	24 „	170	60
50 „	2600	130	70 „	1400	83,0
			140 „	2360	131
			164 „	2400	132

Die Koerzitivkraft steigt, wie oben angegeben, bereits nach einigen Minuten an und wächst immer weiter, während sich der Sättigungswert auf einen der Temperatur eigentümlichen Wert eingestellt hat und zunächst konstant zu bleiben scheint. Erst nach einer Reihe von Stunden fängt auch er plötzlich an zu steigen, um dann, wie die Koerzitivkraft, nach längerer Zeit einem Endwert zuzustreben, der hier höher ist als der bei Zimmertemperatur charakteristische Wert. Durch dieses deutliche Ab- und Wiederaufsteigen des Sättigungswertes wird unserem Erachten nach der Beweis für die Existenz zweier verschiedener Zustände erbracht. Keinesfalls kann es sich um das einfache Weiteranwachsen einer einzigen, etwa schon bei Zimmertemperatur in sehr feiner Verteilung vorhandenen Phase handeln, die nun in einem Gebiet kritischer Dispersion etwa die Steigerung der Härte und der Koerzitivkraft hervorruft. Aus den obigen Zahlen geht hervor, daß die ursprünglich bei Zimmertemperatur stabile Phase zunächst ihre Magnetisierbarkeit verliert, und zwar entsprechend

der hohen Alterungstemperatur verhältnismäßig rasch. Wie man sich diesen Vorgang des Unmagnetischwerdens vorzustellen habe, möge dahingestellt bleiben. Den Ergebnissen der früheren Tabelle 1 nach möchten wir auch ihn ebenso wie später das allmähliche Unmagnetischwerden der β-Phase mit hoher Temperatur bereits als an eine kristalline Strukturänderung verknüpft ansehen, und die Annahme, daß es sich nur um eine Temperaturhysterese des Curie-Punktes beim Abschrecken dieser Phase handele, für nicht wahrscheinlich halten. In jedem Falle besitzt nun aber dieser ersten α-Phase gegenüber die mit dem Wiederanstieg des Sättigungswertes auftretende β-Phase ganz andere Eigenschaften; dem veränderten Sättigungswert entsprechend, wahrscheinlich auch einen anderen Curie-Punkt (mindestens würde ihr die Temperaturhysterese beim Abschrecken fehlen).

Mit der alten Richarzschen Theorie dagegen sind alle diese, von den Verfassern erstmalig nachgewiesenen Vorgänge bei der Alterung unvereinbar.

Die metallographischen Versuche ergaben bis jetzt bei der Legierung a in dem von 450° bis herab zur Zimmertemperatur bestehenden Gewirr keine deutliche Veränderung. Dagegen wurde eine Volumenkontraktion von etwa 0,3 % im Verlauf der Daueralterung bei 210° nachgewiesen.

Ein augenfälliger mikrographischer Beweis konnte dagegen durch die Legierung b erbracht werden, bei der die Vorgänge im wesentlichen analog der Legierung a, nur mit verringerter Geschwindigkeit verlaufen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Der Zustand bei Zimmertemperatur mit einem Sättigungswert von etwa 2000 und der Koerzitivkraft von 2 bis 5 Gauß zeigt im Schliffbild Kristallite, die sich nicht wesentlich von dem Zustand bei 600° unterscheiden und ebenfalls den Eindruck von Mischkristallen erweckten, zum mindesten aber als ein ganz außerordentlich feines Eutektoid aufzufassen sind (Fig. 3). Mit steigender Alterungstemperatur nehmen Sättigungswert und hier auch die Koerzitivkraft erst ab, ohne daß sich metallographisch etwas bemerkbar macht (vgl. Tabelle 1). Die Einstellung dieser Werte geht ebenso wie bei Legierung a sehr rasch vor sich, dagegen verläuft die α/β-Umwandlung oberhalb von etwa 130° außerordentlich viel langsamer als bei der ersteren. So tritt hier bei einer Alterung bei 230° (Tabelle 2) erst nach etwa 3 Stunden eine Erhöhung der Koerzitivkraft ein, nach weiteren 20 Stunden zeigen sich an den Korngrenzen des Mischkristalls feine nadelartige Auswüchse (Fig. 4), die allmählich in das Innere hinein-

wachsen (Fig. 5), wobei gleichzeitig der Sättigungswert steigt, bis nach 150 Stunden diese Kristallart sich überall vorfindet und Sättigungswert und Koerzitivkraft ihren Endwert erreicht haben (Fig. 6). Die Änderung dieser Werte in Abhängigkeit von der Alterungsdauer ist in Fig. 7 noch einmal graphisch dargestellt, wobei die zeitliche Verschiebung zwischen dem Merkbarwerden der Umwandlung in Koerzitivkraft und Sättigungs-

Fig. 3. Zustand bei Zimmertemperatur.

Fig. 4. 24 Stunden gealtert.

Fig. 5. 70 Stunden gealtert.

Fig. 6. 140 Stunden gealtert.

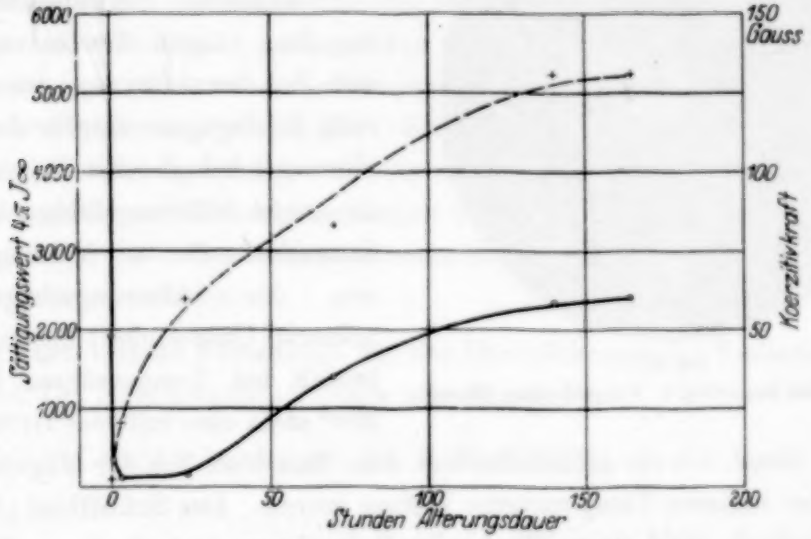
Fig. 3 bis 6. Phasenumwandlung der Legierung b beim Altern bei 230°. Vergrößerung 600 mal.

wert gut zum Ausdruck kommt. Bei noch höheren Alterungstemperaturen nimmt nun die Magnetisierbarkeit dieser Phase wieder ab, um dann bei etwa 450° völlig zu verschwinden. Auch die Koerzitivkraft geht herunter, doch ließ sich bei unseren Proben der Vorgang nicht mehr verfolgen, da infolge der kleinen Remanenz die Meßgenauigkeit nicht mehr ausreichte. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Alterung der β-Phase je 10 Minuten.

	Legierung a		Legierung b	
	Sättigungswert	Koerzitivkraft Gauß	Sättigungswert	Koerzitivkraft Gauß
Anfangszustand	2600	130	2400	130
Alterung bei 300° . . .	2100	55	750	44
„ „ 400° . . .	100	8	50	—

Ob dieses Kleinerwerden der Koerzitivkraft nun seinen Grund in dem allmählichen Verschwinden der Phase hat, oder ob hier auch schon Anlaßvorgänge infolge der erhöhten Temperatur mitsprechen, die die mechanischen Spannungen beseitigen, möge dahingestellt bleiben. An dieser Stelle soll nur noch auf folgendes hingewiesen werden. Als Auswirkung der außerordentlichen Spannungen traten in den Proben bei mehrfachem Altern längs der Korngrenzen feine Sprünge auf, die sich



——— Sättigungswert. – – – Koerzitivkraft.

Fig. 7. Alterung der Legierung b bei 230°.

allmählich zu Rissen erweiterten (vgl. Fig. 3). Aus diesem Grunde wurde auch unsere Dichtebestimmung ungenau, doch kann die Volumenkontraktion bei der Alterung als erwiesen gelten, zumal hierüber schon frühere Messungen vorliegen*, die die Resultate damals allerdings noch im Sinne der Komplextheorie deuteten. Ferner war zu beobachten, daß die beim Altern sich ausscheidende Kristallart sich an diesen Rissen besonders gut

* W. Hartmann, l. c.

ausbildete, wahrscheinlich weil die im Korninnern herrschenden Spannungen den Einformungsvorgängen größeren Widerstand entgegensetzten als hier. Diese verschiedene Art der Einformung auch in Abhängigkeit von der Temperatur wird sich sicher nun auch wieder rückwärts in der Größe der Koerzitivkraft äußern und so die Ergebnisse noch weiter komplizieren können. Jedoch scheint von allen in Frage kommenden physikalischen Untersuchungsmethoden zum Studium dieser Legierungen gerade die magnetische noch verhältnismäßig mit am besten geeignet zu sein, da auch die sonst sehr empfindlichen Methoden der Widerstandsmessung nach früheren Ergebnissen zu keinem rechten Erfolg geführt haben. Es mag dies zum Teil daran liegen, daß die Umwandlungserscheinung eben von der Steigerung der Druckspannungen begleitet ist, die selber wieder beträchtliche Widerstandsänderungen im Gefolge haben können. Röntgenographische Versuche haben wir eingeleitet.

Fig 8.
Schliffbild der Legierung d. Vergrößerung 600 mal.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den obigen Proben ergaben sich bei der Alterung der Legierung c, dagegen zeigte sich Legierung d bei gleicher Behandlung als nicht alterungsfähig, da die Koerzitivkraft in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur keinerlei Unstetigkeit aufwies. Sie behielt bei Temperaturen bis zu 200° stets eine mittlere Größe von etwa 30 Gauß, bis sie allmählich mit dem Verschwinden der Magnetisierbarkeit bei höheren Temperaturen kleiner wurde. Das Schliffbild (Fig. 8) zeigte oberhalb 400° einen Mischkristall, in den unterhalb dieser Temperatur rundliche Körner eingebettet waren.

Zusammenfassung.

Wie ersichtlich, geben die vorliegenden Ergebnisse den früheren Alterungsversuchen gegenüber ein völlig verändertes Bild der magnetischen Erscheinungen bei den Heuslerschen Legierungen. Als zusammenfassendes Resultat kann etwa folgendes angegeben werden: Die magnetischen Vorgänge im Temperaturgebiet bis 400° wurden bisher nach der von Richarz aufgestellten Komplextheorie gedeutet, nach der bei der Alterung

die Elementarmagnete eine Verringerung ihrer freien Richtbarkeit erfahren sollten. Über die bei diesen Temperaturen vorliegenden Zustandsänderungen war jedoch bisher nicht viel bekannt, da die meisten Arbeiten und Alterungsversuche metallographisch unrichtig ausgeführt und daher wertlos sind. Von den Verfassern wurde die Existenz einer bei etwa 130 bis 150° liegenden Zustandsänderung physikalisch und im Schliffbild nachgewiesen und ihr enger Zusammenhang mit den magnetischen Erscheinungen aufgezeigt. Es mag dahingestellt bleiben, ob es sich um eine Ausscheidung infolge veränderter Löslichkeit oder um eine allotrope Modifikationsänderung handelt. In jedem Falle kommt zwei verschiedenen Phasen oberhalb und unterhalb etwa 130° ein verschiedener magnetischer Sättigungswert und infolgedessen auch ein verschiedener Curie-Punkt zu. Da die Umwandlung eine gewisse Zeit braucht (mehrere Stunden), so wird sie je nach Alterungstemperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit mehr oder weniger völlig vollzogen sein. Infolgedessen wird man an derselben Probe ganz verschiedene Sättigungswerte messen und bei thermischer Behandlung auch Verlagerungen des Curie-Punktes beobachten können. Diese Vorstellung erklärt die bisher vorliegenden unübersichtlichen Ergebnisse einfacher und zwangloser als die Richarzsche Theorie. Auch für die Koerzitivkraftänderungen läßt sich die „Komplextheorie“ nicht halten. Vielmehr sind diese Änderungen auf die mit der Umwandlung verbundenen (und nachgewiesenen) Volumenanomalien zurückzuführen, die starke Eigenspannungen und damit auch eine mechanische und magnetische Verfestigung des Materials hervorrufen.

Für mannigfache Vorschläge bei der Durchführung der Versuche sind wir Herrn Dr. Steinhaus zu Dank verpflichtet.

Berlin-Charlottenburg, den 7. März 1928.

Zur Wellenmechanik des rotierenden Elektrons.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 3. Februar 1928.)

Es wird versucht, im Anschluß an eine frühere Arbeit über die korpuskulare Mechanik des rotierenden Elektrons die entsprechenden wellenmechanischen Gleichungen in einer relativistisch invarianten Form aufzustellen. Dies geschieht durch Hinzufügen zum üblichen Schrödingerschen Skalar ψ eines schiefsymmetrischen Tensors $\psi_{\alpha\beta}$, welcher das magnetoelektrische Moment des Elektrons vertritt und dessen Komponenten in Verknüpfung mit ψ aus einem System von sieben ähnlich gebauten Gleichungen bestimmt werden können, wobei die statistische Volumendichte des magnetoelektrischen Moments durch die Produkte $m_0 \psi_{\alpha\beta} \psi^*$ dargestellt wird. Die erhaltenen Gleichungen sind den bekannten, von Darwin herrührenden Gleichungen sehr analog, haben aber den Vorzug, invariant zu sein. Im letzten Paragraph wird versucht, den Tensor $\psi_{\alpha\beta}$ durch ein System von Gleichungen zu bestimmen, welche die unmittelbare Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen für den Feldtensor $F_{\alpha\beta}$ darstellen und bei verschwindender Ladung und Masse in die letzteren übergehen. Das Moment des Elektrons erscheint dabei automatisch (und nicht als neue Konstante!) in den Differentialgleichungen für das „Viererpotential" ψ_α. Es wird schließlich nachgewiesen, daß diese Differentialgleichungen mit den ursprünglichen Gleichungen praktisch äquivalent sind.

§ 1. In einer früheren Arbeit über die „klassische" (d. h. korpuskulare) Mechanik des rotierenden Elektrons* habe ich gezeigt, daß das Elektron als ein materieller Punkt betrachtet werden kann, dessen Eigenschaften durch die skalaren Größen e, μ_0 (Ladung bzw. Ruhmasse) und durch den schiefsymmetrischen Tensor $m_{\alpha\beta}$ seines magnetoelektrischen Moments charakterisiert werden können. Die Größen m_{23}, m_{31}, m_{12} sind dabei als die Komponenten des magnetischen Moments $\mathfrak{m}$ zu behandeln, während $-im_{14}$, $-im_{24}$, $-im_{34}$ die Komponenten des elektrischen Moments $\mathfrak{n}$ bedeuten. Zwischen dem Tensor $m_{\alpha\beta}$ und dem Vierervektor der Translationsgeschwindigkeit $\frac{dx_\alpha}{d\tau} = \dot{x}_\alpha$ bestehen die invarianten Relationen

$$\dot{x}_\beta m_{\alpha\beta} = 0 \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4), \tag{1}$$

oder in dreidimensionaler Form geschrieben:

$$\mathfrak{n} = \frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{m}, \quad \frac{\mathfrak{v}}{c} \cdot \mathfrak{n} = 0. \tag{1a}$$

* ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926.

Diese Relationen drücken die Tatsache aus, daß das elektrische Moment des Elektrons in einem Koordinatensystem, wo es momentan ruht, verschwindet. Der entsprechende „Ruhwert" des magnetischen Moments $|\mathfrak{m}|$ bildet die dritte skalare Größe, die zur Charakteristik des Elektrons dient; wir werden sie mit $m_0 \left(= \sqrt{m^2 - n^2}\right)$ bezeichnen.

Falls die Beziehungen (1) unbeachtet bleiben, muß die Eigenrotation des Elektrons durch das Gleichungssystem

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d m_{\alpha\beta}}{dt} = f_{\alpha\beta} = F_{\alpha\gamma} m_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma} m_{\gamma\alpha} \quad \left(\varkappa = \frac{e}{c\mu_0}\right) \tag{2}$$

bestimmt werden, wo $F_{\alpha\beta}$ den elektromagnetischen Feldtensor bedeutet. Es sei daran erinnert, daß die „räumliche" Projektion des relativistischen Drehmoments (f_{23}, f_{31}, f_{12}) die übliche Gestalt $\mathfrak{m} \times \mathfrak{H} + \mathfrak{n} \times \mathfrak{E}$ hat. Die zusätzliche potentielle Energie oder genauer die negative Lagrangesche Funktion des Elektrons ist

$$-f = -\tfrac{1}{2} F_{\alpha\beta} m_{\alpha\beta} = -(\mathfrak{H} \,.\, \mathfrak{m} + \mathfrak{E} \,.\, \mathfrak{n}). \tag{3}$$

Diese „Energie", dividiert durch c^2, erscheint in der Differentialgleichung der Translationsbewegung als zusätzliche Ruhmasse; die vollständige „Ruhmasse" wird also

$$\mu = \mu_0 - \frac{f}{c^2}, \tag{4}$$

wobei die Bewegungsgleichungen, unter Verzicht auf die Relationen (1), die folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{d p_\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(l + f). \tag{5}$$

Es bedeuten hier

$$p_\alpha = \mu \dot{x}_\alpha + \frac{e}{c} \Phi_\alpha \tag{6}$$

die vollständigen Translationsimpulse (bzw. -energie) des Elektrons, Φ_α die Komponenten des elektromagnetischen Potentials und

$$l = \frac{e}{c} \Phi_\beta \,.\, \dot{x}_\beta = \frac{e}{c\mu_0} \Phi_\beta \left(p_\beta - \frac{e}{c} \Phi_\beta\right)$$

den translatorischen Anteil der Lagrangeschen Funktion *.

Um die Beziehungen (1) zu berücksichtigen, müssen wir das relativistische Drehmoment $f_{\alpha\beta}$ in (2) durch

$$f'_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} + a_\gamma (\dot{x}_\alpha m_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta m_{\alpha\gamma}) \tag{7}$$

* Die Glieder, welche der kinetischen Energie der Translations- und Rotationsbewegung entsprechen, sind besonders zu berücksichtigen.

und die Impulse p_α in (6) durch

$$p'_\alpha = p_\alpha + m_{\beta\alpha} \cdot a_\beta \tag{8}$$

ersetzen, wobei der Vektor a_γ durch die Formel

$$a_\gamma = \frac{1}{\varkappa c^2} (\varkappa F_{\gamma\beta} \dot{x}_\beta - \ddot{x}_\gamma) \tag{9}$$

bestimmt wird.

Es sei bemerkt, daß die vollständige Energie des Elektrons W gleich der mit c/i multiplizierten vierten Komponente des Vektors p'_α ist. Wir haben folglich:

$$W = \frac{c^2 \mu_0 - f}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} + e\varphi + c\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{u} \tag{10}$$

oder näherungsweise bei $\frac{v}{c} \ll 1$:

$$W = c^2 \mu_0 + \tfrac{1}{2} \mu_0 v^2 + e\varphi - \mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H} - \mathfrak{u} \cdot (\mathfrak{E} - c\mathfrak{a}). \tag{10a}$$

Die invariante Lagrangesche Funktion lautet dagegen in dreidimensionaler Form (wenn man das der kinetischen Energie der Eigenrotation entsprechende Glied wegläßt):

$$L = -\mu_0 c^2 \sqrt{1 - v^2/c^2} + l + f. \tag{11}$$

§ 2. Nach diesen Vorbemerkungen können wir uns zum Hauptzweck dieser Notiz wenden, welcher in der Aufstellung des entsprechenden Gleichungssystems in der Wellenmechanik des „Magnetelektrons“ besteht. Diese Frage ist in einer besonders suggestiven Weise von Darwin* behandelt worden. Darwin hat nämlich versucht, den Schrödingerschen Skalar ψ durch einen Vierervektor X_α zu ersetzen, wobei es ihm gelungen ist, ein System von vier Gleichungen aufzufinden, welche die experimentellen Tatsachen der Dublettaufspaltung und den anomalen Zeemaneffekt korrekt wiedergeben (in erster Annäherung). Darwin war aber nicht imstande, seine Gleichungen in eine invariante Form zu bringen. Die Ursache hiervon liegt, wie wir sofort sehen werden, in dem Umstand, daß die Darwinschen Größen X_α gar keinen Vierervektor bilden; und zwar ist X_4 mit dem (durch $\sqrt{2}$ dividierten) Schrödingerschen Skalar identisch, während X_1, X_2, X_3 die Produkte dieses Skalars mit den entsprechenden Komponenten des magnetischen Moments des Elektrons (dividiert durch $i m_0$) darstellen.

---

* C. G. Darwin, Nature **119**, 282, 1927; Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 227, 1927.

Als Ausgangspunkt unserer Überlegungen wollen wir die übliche relativistische Gleichung für den Skalar ψ wählen. Diese Gleichung, die von manchen Physikern unabhängig aufgestellt worden ist†, lautet††:

$$\left[\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)^2 + c^2\mu^2\right]\psi = 0. \tag{12}$$

Es bedeutet hier μ die Ruhmasse. Bisher wurde die letztere stets mit der „Nullmasse“ μ_0 identifiziert. Wir wollen sie dagegen nach der Formel (4) definieren. Dies gibt in erster Annäherung:

$$c^2\mu^2\psi = c^2\mu_0^2\left(1 - \frac{2f}{\mu_0 c^2}\right)\psi = c^2\mu_0^2\psi - \mu_0 F_{\alpha\beta} m_{\alpha\beta}\psi. \tag{13}$$

Wir führen nun den schiefsymmetrischen Tensor $\psi_{\alpha\beta}$ nach der Formel

$$m_{\alpha\beta}\psi = m_0\psi_{\alpha\beta} \tag{14}$$

ein und werden diesen Tensor als den Vertreter des magnetoelektrischen Moments des Elektrons in der Wellenmechanik betrachten. Aus dieser Definition folgt unmittelbar die Beziehung

$$\psi\psi^* = \tfrac{1}{2}\psi_{\alpha\beta}\psi^*_{\alpha\beta}. \tag{15}$$

Bezeichnet man den Operator

$$\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)^2 + c^2\mu_0^2$$

mit D, so kann man die Gleichung (12) in der Gestalt

$$D\psi - \mu_0 m_0 F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} = 0 \tag{16}$$

schreiben. Es gilt dabei wegen $m_0 = \frac{h}{2}\frac{e}{c\mu_0}$:

$$m_0\mu_0 = \frac{h}{2}\frac{e}{c}. \tag{16a}$$

Die Gleichung (16) muß durch ein System von sechs Gleichungen für die Komponenten des Tensors $\psi_{\alpha\beta}$ ergänzt werden. Um diese Gleichungen aufzufinden, oder eher ihren Typus aufzustellen, können wir uns leiten lassen durch die Analogie zwischen den „korpuskularen“ Gleichungen (5) und (2) für die Translations- bzw. die Rotationsbewegung des Elektrons.

---

† Speziell von mir, gleichzeitig mit O. Klein.

†† Wir bezeichnen die Plancksche Konstante mit $2\pi h$ und ersetzen i durch $j = \sqrt{-1}$ — letzteres, um die Verwechslung dieses Faktors mit dem Faktor $i = \sqrt{-1}$, welcher in den verschiedenen vierdimensionalen Komponenten auftritt, zu vermeiden. Bei dem Übergang zu komplex konjugierten Größen werden wir im folgenden nur das Vorzeichen von j wechseln, während dabei das Vorzeichen von i unverändert bleiben muß.

Diese Analogie wird sofort klargemacht, wenn wir $p_\alpha = \frac{\partial S}{\partial x_\alpha}$ setzen, wobei sich ergibt:

$$\frac{dS}{d\tau} - l = f. \tag{17}$$

Wir sehen also, daß der Lagrangeschen Funktion f in der letzten Gleichung die Komponenten $f_{\alpha\beta}$ des Drehmomenttensors in den Differentialgleichungen der Rotationsbewegung (2) entsprechen; die dort auftretende Differentiation des Impulsmoments $\frac{1}{\varkappa} m_{\alpha\beta}$ nach der Eigenzeit τ ist hier durch eine etwas verwickeltere Operation derselben Art ersetzt. Andererseits zeigt der Vergleich von (17) und der Gleichung

$$D\psi - 2\mu_0 f\psi = 0,$$

die mit (16) gleichbedeutend ist, daß die wellenmechanische Translationsgleichung sich aus der korpuskularen ergibt, wenn man diese Operation durch D ersetzt. Es scheint deshalb natürlich, für die wellenmechanischen Rotationsgleichungen einen Ansatz von folgendem Typus zu machen:

$$D'\psi_{\alpha\beta} - \varrho f_{\alpha\beta}\psi \equiv D'\psi_{\alpha\beta} - \varrho m_0 (F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha}) = 0, \tag{18}$$

wo D' einen mit D identischen oder ähnlichen Operator und ϱ einen der Masse μ_0 gleichen oder proportionalen Faktor bedeutet.

§ 3. Die Gleichungen (16) und (18) sind sicher unvollständig schon aus dem Grunde, weil sie ohne jede Rücksicht auf die Beziehungen (1) aufgestellt worden sind. Bei der wellenmechanischen Umformung dieser Beziehungen ist der Impulsvektor p_α durch den Operator $\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ zu ersetzen. Dies gibt die symbolische Gleichung

$$\dot{x}_\alpha \to \frac{1}{\mu}\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right) \tag{19}$$

oder

$$v \to \frac{1}{\mu}\left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right), \tag{19a}$$

wo $\mathfrak{A}$ das übliche dreidimensionale Vektorpotential bedeutet. Die Anwendung dieser Transformationsregel auf die Gleichungen (1) führt, falls wir $m_{\alpha\beta}$ mit ψ multiplizieren und $\dot{x}_\beta$ als den Operator (19), auf die Funktionen $m_{\alpha\beta}\psi$ bezogen, behandeln, zu folgendem Ergebnis:

$$\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c}\Phi_\beta\right)\psi_{\alpha\beta} = 0, \tag{20}$$

oder in dreidimensionaler Schreibweise:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\mathfrak{R} &= \left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\times\mathfrak{M}, \\ \left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right).\mathfrak{R} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

Die hier auftretenden Vektoren

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M} &= \frac{\mathfrak{m}}{m_0}\psi\,(= \psi_{23},\ \psi_{31},\ \psi_{12}) \\ \text{und} \\ \mathfrak{R} &= \frac{\mathfrak{n}}{m_0}\psi\,(= -i\psi_{14},\ -i\psi_{24},\ -i\psi_{34}) \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

sind die Wellenfunktionen, welche das magnetische und das elektrische Moment des Elektrons darstellen.

Im Falle konservativer Kräfte reduziert sich die Differentiation nach der Zeit auf die Multiplikation mit $j\frac{W}{h}$, wo $W = c^2\mu + e\varphi$ die vollständige Energie bedeutet. Die erste der Gleichungen (20a) nimmt dabei die folgende Gestalt an:

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{c\mu}\left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\times\mathfrak{M} \equiv \frac{h}{c\mu j}\operatorname{rot}\mathfrak{M} - \frac{e}{c^2\mu}\mathfrak{A}\times\mathfrak{M}. \tag{22}$$

Dies Resultat ergibt sich direkt durch Anwendung von (19a) auf (1a)†.

Es ist zu beachten, daß die vorhergehende Umformung der „korpuskularen" Relationen (1) nicht die einzig mögliche ist. Multipliziert man nämlich diese Relationen mit $\psi\psi^*$ und schreibt sie in der Form $m_{\alpha\beta}\psi^*\dot{x}_\beta\psi$ (oder $m_{\alpha\beta}\psi\dot{x}_\beta\psi^*$) um, so ergibt sich nach (19):

$$\psi^*_{\alpha\beta}\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c}\Phi_\beta\right)\psi = 0, \tag{23}$$

oder in dreidimensionaler Schreibweise bei Annahme konservativer Kräfte:

$$\mathfrak{R}^* = \frac{1}{c\mu}\left(\frac{h}{j}\frac{1}{\psi}\nabla\psi - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\times\mathfrak{M}^*. \tag{23a}$$

Wir wollen uns im folgenden auf die erste Alternative beschränken. Durch Einsetzen von (22) in den Ausdruck $F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} = 2(\mathfrak{H}.\mathfrak{M} + \mathfrak{E}.\mathfrak{R})$ erhalten wir, wegen $\mathfrak{E}.(\mathfrak{v}\times\mathfrak{m}) = (\mathfrak{E}\times\mathfrak{v}).\mathfrak{m}$ und $\mu \simeq \mu_0$:

$$\frac{1}{2}F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} = \left[\mathfrak{H} + \frac{1}{\mu_0 c}\mathfrak{E}\times\left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right].\mathfrak{M}.$$

† Die zweite Gleichung (20a) ist eine unmittelbare Folge der ersten und darf deshalb außer acht gelassen werden.

Die Gleichung (16) nimmt also die folgende Gestalt an:

$$D\psi - \frac{he}{c}\left[\mathfrak{H} + \frac{1}{\mu_0 c}\mathfrak{E} \times \left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right] \cdot \mathfrak{M} = 0. \qquad (24)$$

Diese Gleichung ist fast identisch mit der Darwinschen Gleichung $DX_4 + \mathfrak{U}.\mathfrak{X} = 0$, falls man X_4 mit ψ und $\mathfrak{X}$ mit $\frac{\mathfrak{M}}{j}$ identifiziert *. Ein kleiner Unterschied zwischen ihnen ist durch das Fehlen des Gliedes $-\frac{e}{c}\mathfrak{A}$ bei Darwin bedingt; ein anderer, viel bedeutenderer Unterschied besteht in dem Fehlen des Faktors $\frac{1}{2}$ bei $\mathfrak{E}$ in (24). Die physikalische Bedeutung dieses Faktors ist wohlbekannt; es war der Hauptzweck meiner früheren Arbeit, seinen Ursprung zu erklären.

Es ist interessant zu sehen, daß dieser Faktor wieder erscheint, wenn wir die Gleichung (18) betrachten. Diese Gleichung entspricht der Darwinschen Gleichung $D\mathfrak{X} - \mathfrak{U} \times \mathfrak{X} - \mathfrak{U} X_4 = 0$. Setzt man in der Tat

$$D' = D$$

und berücksichtigt den Umstand, daß die räumliche Projektion des Tensors $F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha}$ gleich dem Vektor $-\mathfrak{H} \times \mathfrak{M} - \mathfrak{E} \times \mathfrak{N}$ ist, so wird:

$$D\mathfrak{M} + \varrho m_0 \left\{\mathfrak{H} \times \mathfrak{M} + \frac{1}{\mu_0 c}\mathfrak{E} \times \left[\left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) \times \mathfrak{M}\right]\right\} = 0. \qquad (25)$$

In meiner zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß im Falle der Bewegung des Elektrons in einem zentralsymmetrischen Kraftfeld die folgende angenäherte Relation besteht:

$$\overline{\mathfrak{E} \times (\mathfrak{v} \times \mathfrak{m})} = \tfrac{1}{2}\overline{(\mathfrak{E} \times \mathfrak{v}) \times \mathfrak{m}}. \qquad (26)$$

Es ist leicht zu sehen, daß diese Relation auch in der Wellenmechanik bestehen bleibt, falls man den Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ durch den Operator (19a) und $\mathfrak{m}$ durch $\mathfrak{M}$ ersetzt. Sofern also nur die zeitlichen Mittelwerte in Betracht gezogen werden, ist die Gleichung (25) äquivalent mit

$$D\mathfrak{M} + \varrho m_0 \left[\mathfrak{H} + \frac{1}{2c\mu_0}\mathfrak{E} \times \left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right] \times \mathfrak{M} = 0. \qquad (27)$$

Die letzte Gleichung unterscheidet sich von der Darwinschen durch das Fehlen des Gliedes

$$\varrho m_0 \left[\mathfrak{H} + \frac{1}{2\mu_0 c}\mathfrak{E} \cdot \left(\frac{h}{j}\nabla - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right]\psi;$$

was den Faktor ϱ anbetrifft, so ist er gleich $2j\mu_0$, wie zu erwarten war.

* Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 239, 1927.

Es scheint also erlaubt zu denken, daß die obigen Gleichungen — obwohl sicher unvollständig — den richtigen Typus haben; darauf weist schon ihr invarianter Charakter hin. Es scheint ferner festgestellt zu sein, daß die wellenmechanische Umformung der Beziehungen (1) durch die Gleichungen (20) — oder jedenfalls durch Gleichungen derselben Art — und nicht durch (23) darzustellen ist.

Wir möchten noch auf die Tatsache hinweisen, daß die Identität (oder jedenfalls die große Ähnlichkeit) der Operatoren D und D', die wir oben als Hypothese eingeführt haben, aus dem Umstand folgt, daß in dem Falle $\Phi_\alpha = \text{const}$ (verschwindendes Feld) die Gleichungen für ψ und $\psi_{\alpha\beta}$ wegen der Konstanz der Faktoren $m_{\alpha\beta}$ in $\psi_{\alpha\beta} = \frac{m_{\alpha\beta}}{m_0}\psi$ identisch sein müssen.

§ 4. Es ist natürlich anzunehmen, daß die exakten Gleichungen der Wellenmechanik des Magnetelektrons aus einem Variationsprinzip abgeleitet werden können, das die Verallgemeinerung des bekannten Variationsprinzips

$$\left.\begin{aligned} &\delta \int V_0\, dx = 0, \\ &V_0 = \left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi\left(\frac{h}{-j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi^* + c^2\mu_0^2\,\psi\,\psi^* \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

darstellt, aus welchem bei dem üblichen Ansatz $\mu = \mu_0$ die Gleichung (12) folgt (die Integration ist über ein beliebiges vierdimensionales Gebiet x_1, x_2, x_3, x_4 zu erstrecken).

Es ist zweckmäßig (aus Symmetriegründen), mit $\psi_{\alpha\beta}$ die mit j dividierten Komponenten des oben eingeführten Momenttensors zu bezeichnen, d. h.

$$\psi_{\alpha\beta} = \frac{m_{\alpha\beta}}{m_0 j}\psi \tag{29}$$

zu setzen.

Wenn man in (28) die „Nullmasse“ μ_0 durch

$$\mu = \mu_0\left(1 - \frac{1}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}m_{\alpha\beta}\right)$$

ersetzt und statt $\mu^2\psi\psi^*$

$$\mu_0^2\left(1 - j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\frac{m_{\alpha\beta}}{j m_0}\right)\psi\left(1 + j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\frac{m^*_{\alpha\beta}}{-j m_0}\right)\psi^*$$

schreibt, so wird

$$\begin{aligned} V_0 = &\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi\left(\frac{h}{-j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi^* \\ &+ c^2\mu_0^2\left(\psi - j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta}\right)\left(\psi^* + j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\psi^*_{\alpha\beta}\right). \end{aligned} \tag{30}$$

Wir bilden nun den entsprechenden Ausdruck für $\psi_{\alpha\beta}$:

$$V = \left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi_{\alpha\beta}\left(\frac{h}{-j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi^*_{\alpha\beta}$$
$$+ c^2\mu_0^2\left[\psi_{\alpha\beta} + j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\psi - j\frac{m_0}{c^2\mu_0}(F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha})\right]$$
$$\cdot\left[\psi^*_{\alpha\beta} - j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\psi^* + j\frac{m_0}{c^2\mu_0}(F_{\alpha\gamma}\psi^*_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi^*_{\gamma\alpha})\right]. \quad (31)$$

Dann lautet unser verallgemeinertes Variationsprinzip:

$$\delta\int(V_0 + V)\,dx = 0,$$

oder wegen der Zusatzbedingungen (15) und (20):

$$\int dx\left\{\delta(V_0 + V) + g_\alpha\delta\left[\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c}\Phi_\beta\right)\psi_{\alpha\beta}\right]\right.$$
$$\left. + g^*_\alpha\delta\left[\left(\frac{h}{-j}\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c}\Phi_\beta\right)\psi^*_{\alpha\beta}\right] + b\delta\left(\psi\psi^* - \frac{1}{2}\psi_{\alpha\beta}\psi^*_{\alpha\beta}\right)\right\} = 0, \quad (32)$$

wo g_α, g^*_α und b zunächst unbekannte Lagrangesche Multiplikatoren sind.

Dies gibt in der üblichen Weise, wenn wir die Variablen ψ, ψ^*, $\psi_{\alpha\beta}$ und $\psi^*_{\alpha\beta}$ als unabhängig voneinander behandeln (mit der Beschränkung $\psi_{\alpha\beta} = \psi_{\beta\alpha}$):

$$(D + b)\psi - j\mu_0 m_0 F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} + O^{(2)} = 0 \quad (33)$$

und

$$\left(D - \frac{b}{2}\right)\psi_{\alpha\beta} - 2j\mu_0 m_0(F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha})$$
$$+ j\mu_0 m_0 F_{\alpha\beta}\psi + O_{\alpha\beta} = 0, \quad (34)$$

wo

$$O^{(2)} = \frac{m_0^2}{2c^2}F_{\alpha\beta}[F_{\alpha\beta}\psi - 2(F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha})] \quad (33\,a)$$

ist und $O_{\alpha\beta}$ die Summe von Gliedern zweiter Ordnung in den Feldkomponenten bedeutet (wir werden sie nicht explizite aufschreiben) und des Ausdrucks

$$\frac{h}{j}\left(\frac{\partial g^*_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial g^*_\beta}{\partial x_\alpha}\right) - \frac{e}{c}(\Phi_\beta g^*_\alpha - \Phi_\alpha g^*_\beta). \quad (34\,a)$$

Es ist zu bemerken, daß die Glieder erster Ordnung in (33) und (34) unverändert bleiben, falls man $F_{\alpha\beta}\psi$ (und $F_{\alpha\beta}\psi^*$) in (31) wegläßt und die Koeffizienten von $F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta}$ (und $F_{\alpha\beta}\psi^*_{\alpha\beta}$) in (30) verdoppelt; die betrachteten Glieder hängen in der Tat, wie leicht zu ersehen ist, nur ab von der Summe (oder der Differenz) der Koeffizienten der erwähnten Summanden in den Ausdrücken (30) und (31).

In erster Annäherung reduzieren sich die Gleichungen (33) und (34) auf die Gestalt

$$(D+b)\psi + \frac{h}{j}\frac{e}{c}\left(\mathfrak{H} + \frac{h}{j c \mu_0}\mathfrak{E}\times\nabla\right)\cdot\mathfrak{M} = 0 \qquad (35)$$

und

$$\left(D-\frac{b}{2}\right)\mathfrak{M} - \frac{h}{j}\frac{e}{c}\left[\mathfrak{H}\times\mathfrak{M} + \frac{h}{j c\mu_0}\mathfrak{E}\times(\nabla\times\mathfrak{M})\right] - \frac{h}{j}\frac{e}{2c}\mathfrak{H}\psi - \frac{h}{j}\operatorname{rot}\mathfrak{g}^* = 0. \qquad (36)$$

Die letzte Gleichung enthält das Glied mit ψ, welches in der Gleichung (25) fehlte und ohne welches diese Gleichung unabhängig von (16) gelöst werden könnte. Die Summe dieses Gliedes mit $-\frac{h}{j}\operatorname{rot}\mathfrak{g}^*$ entspricht dem Gliede $-\mathfrak{U}X_4$ in der Darwinschen Gleichung $D\mathfrak{X} - \mathfrak{U}\times\mathfrak{X} - \mathfrak{U}X_4 = 0$. Setzt man z. B.

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{g}^* = -\frac{e}{2c}\mathfrak{E}\psi, \qquad (37)$$

so wird (falls $\operatorname{rot}\mathfrak{E} = 0$ ist):

$$-\frac{h}{j}\frac{e}{2c}\mathfrak{H}\psi - \frac{h}{j}\operatorname{rot}\mathfrak{g}^* = -\frac{h}{j}\frac{e}{2c}\left(\mathfrak{H} + \frac{h}{j c\mu_0}\mathfrak{E}\times\nabla\right)\psi.$$

Der Ansatz (37) bleibt aber vollkommen unberechtigt.

Das Produkt $e\psi\psi^*$ stellt bekanntlich den statistischen Mittelwert der Elektrizitätsdichte dar. Die Größen $m_0\psi_{\alpha\beta}\psi^*$ haben dieselbe Bedeutung in bezug auf die Komponenten des magnetoelektrischen Moments, welches von der Eigenrotation des Elektrons herrührt. Es ist in der Tat leicht zu sehen, daß der vektorielle Anteil des Darwinschen Quaternionenprodukts XX^* (l. c. S. 243), durch welches bei diesem Verfasser die statistische Dichte des magnetischen Moments $\mathfrak{m}$ dargestellt wird, mit $\frac{\mathfrak{m}}{m_0}\psi\psi^* = \frac{1}{m_0}\mathfrak{M}\psi^*\,(=\mathfrak{X}\,.\,X_4^*)$ übereinstimmt.

§ 5. Es ist merkwürdig, daß der Vektor g_α, im Gegensatz zum entsprechenden „korpuskularen" Vektor a_α, welcher in den zusätzlichen Impulsen $a_\beta m_{\beta\alpha}$ als Faktor erscheint, in der „Translationsgleichung" (33) gar nicht auftritt. — Bei dem Übergang von der korpuskularen Mechanik zur Wellenmechanik haben wir diese zusätzlichen Impulse unberücksichtigt gelassen in der Hoffnung, sie durch das Variationsverfahren einzuführen, wie dies bei der Ableitung der korpuskularen Translationsgleichung geschehen ist. Da dies nicht der Fall ist, so liegt es nahe, bei der Aufstellung der wellenmechanischen Gleichungen von den totalen

Impulsen $p'_\alpha = p_\alpha + a_\beta m_{\beta\alpha}$ auszugehen, d. h. diese totalen Impulse (die den zunächst unbestimmten Vektor a_α enthalten) durch die Operatoren $\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ zu ersetzen.

Statt der üblichen relativistischen Schrödingergleichung (12) erhält man dabei

$$\left[\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha - a_\beta m_{\beta\alpha}\right)^2 + c^2\mu^2\right]\psi = 0 \tag{38}$$

oder in erster Annäherung, wenn man die in $m_{\alpha\beta}$ quadratischen Glieder wegläßt und (13) berücksichtigt:

$$D\psi - 2\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)a_\beta m_{\beta\alpha}\psi - \mu_0 F_{\alpha\beta} m_{\alpha\beta}\psi = 0,$$

d. h. nach (29):

$$D\psi - 2j m_0\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)(a_\beta\psi_{\beta\alpha}) - j m_0\mu_0 F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} = 0. \tag{39}$$

Die Einführung des Vektors a_α in die wellenmechanischen Rotationsgleichungen geschieht am einfachsten durch Ersetzen von $f_{\alpha\beta}$ in (18) durch $f'_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} + a_\gamma(\dot{x}_\alpha m_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta m_{\alpha\gamma})$ nach (7), mit Rücksicht auf die Beziehungen

$$\dot{x}_\alpha \to \frac{1}{\mu}\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha - a_\beta m_{\beta\alpha}\right), \tag{40}$$

die jetzt an Stelle von (20) treten. Dies gibt, bei Weglassen der in $m_{\alpha\beta}$ quadratischen Glieder,

$$D'\psi_{\alpha\beta} - \varrho m_0(F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha})$$
$$-\frac{\varrho m_0}{\mu_0}a_\gamma\left[\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)\psi_{\beta\gamma} - \left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c}\Phi_\beta\right)\psi_{\alpha\gamma}\right] = 0. \tag{41}$$

Es scheint dabei notwendig anzunehmen, daß der Operator D' mit D identisch ist.

Eine konsequentere Ableitung der Bewegungsgleichungen geschieht mittels des Variationsprinzips $\delta\int(V_0 + V)\,dx = 0$, wenn man keine Zusatzbedingungen einführt, sondern die Funktionen V_0 und V etwa durch die Formeln:

$$V_0 = \left|\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma - a_\beta m_{\beta\gamma}\right)\psi\right|^2 + c^2\mu_0^2\left|\psi - \frac{1}{\mu_0 c^2}f\psi\right|^2$$

und

$$V = \left|\left(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c}\Phi_\gamma\right)\psi_{\alpha\beta}\right|^2$$
$$+ c^2\mu_0^2\left|\psi_{\alpha\beta} - j\frac{m_0}{2c^2\mu_0}F_{\alpha\beta}\psi - \frac{1}{\mu_0 c^2}f'_{\alpha\beta}\psi\right|^2$$

ersetzt oder, ausführlicher geschrieben:

$$V_0 = \left| \frac{h}{j} \frac{\partial \psi}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c} \Phi_\gamma - j m_0 a_\beta \psi_{\beta\gamma} \right|^2 + c^2 \mu_0^2 \left| \psi - j \frac{m_0}{2 \mu_0 c^2} F_{\alpha\beta} \psi_{\alpha\beta} \right|^2 \quad (42)$$

und

$$V = \left| \left(\frac{h}{j} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} - \frac{e}{c} \Phi_\gamma \right) \psi_{\alpha\beta} \right|^2 + c^2 \mu_0^2 \left| \psi_{\alpha\beta} + j \frac{m_0}{2 \mu_0 c^2} F_{\alpha\beta} \psi \right.$$
$$\left. - j \frac{m_0}{\mu_0 c^2} \left| (F_{\alpha\gamma} \psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma} \psi_{\gamma\alpha}) + \frac{1}{\mu_0} a_\gamma \left[\left(\frac{h}{j} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c} \Phi_\alpha \right) \psi_{\beta\gamma} \right. \right. \right.$$
$$\left. \left. \left. - \left(\frac{h}{j} \frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{e}{c} \Phi_\beta \right) \psi_{\alpha\gamma} \right] \right| \right|^2 . \quad (43)$$

Die sich aus diesem Variationsprinzip ergebenden Gleichungen will ich hier nicht anführen, da sie von mir nicht untersucht worden sind. Insbesondere bleibt es zweifelhaft, ob sie den Bedingungen $|\psi|^2 = \frac{1}{2} |\psi_{\alpha\beta}|^2$ und

$$\left(\frac{h}{j} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c} \Phi_\alpha - a_\gamma m_{\gamma\alpha} \right) \psi_{\alpha\beta} = 0 \quad (44)$$

tatsächlich Genüge leisten. Die letzte Bedingung ersetzt in dem jetzt betrachteten Falle die frühere Bedingung (20). Damit sie einen bestimmten Sinn hätte, muß der Tensor $m_{\gamma\alpha}$, der bei uns als ein gewisser Operator vorkommt, noch etwa der folgenden Bedingung genügen:

$$m_{\alpha\gamma} m_{\gamma\beta} = j m_0 m_{\alpha\beta}, \quad (45)$$

und zwar in einer sozusagen automatischen Weise (d. h. infolge der oben erwähnten Gleichungen). In dem Spezialfall eines ruhenden Elektrons reduzieren sich die Gleichungen (45) auf die bekannten Pauli-Jordanschen Beziehungen

$$\frac{m_x}{j m_0} \frac{m_y}{j m_0} = \pm \frac{m_z}{j m_0}, \quad (41\,a)$$

wobei das Pluszeichen für die eine und das Minuszeichen für die entgegengesetzte Reihenfolge der beiden links stehenden Faktoren gelten muß.

Unter der Bedingung (45) nehmen die Relationen (44) die Gestalt

$$\left(\frac{h}{j} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c} \Phi_\alpha \right) \psi_{\alpha\beta} = i m_0 a_\gamma \psi_{\gamma\beta} \quad (46)$$

an.

Ich werde hier auf diese noch kaum geklärten Fragen nicht näher eingehen. Ich möchte nur auf den folgenden Umstand hinweisen. Die durch die Formel (9) gegebene Definition des Vektors a_γ ist im Falle der

korpuskularen Mechanik nicht die einzig mögliche, sondern bloß die einfachste. Man könnte sie, wie leicht zu ersehen ist, durch die allgemeinere Formel

$$a_\gamma = a_\gamma^0 + \sigma \dot{x}_\gamma = \frac{1}{\varkappa c^2}(\varkappa F_{\gamma\beta}\dot{x}_\beta - \ddot{x}_\gamma) + \sigma \dot{x}_\gamma \tag{47}$$

ersetzen, wo a_γ^0 den früheren Ausdruck $\left[\frac{1}{\varkappa c^2}(\varkappa F_{\gamma\beta}\dot{x}_\beta - \ddot{x}_\gamma)\right]$ und σ einen zunächst ganz willkürlichen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Wir haben in der Tat in unserer Arbeit zur korpuskularen Mechanik des rotierenden Elektrons den Vektor a_γ aus der Gleichung

$$m_{a\gamma}\left(\frac{\ddot{x}_\gamma}{\varkappa} + F_{\beta\gamma}\dot{x}_\beta + a_\gamma c^2\right) = 0$$

bestimmt, die wegen der Bedingung $m_{a\gamma}\dot{x}_\gamma = 0$ auch dann erfüllt bleibt, wenn man den Vektor a_γ durch $a_\gamma + \sigma\dot{x}_\gamma$ ersetzt*.

Aus (47) folgt durch Multiplikation mit $\dot{x}_\gamma$ und Summierung in bezug auf γ (wegen $F_{\gamma\beta}\dot{x}_\gamma\dot{x}_\beta = 0$ und $\dot{x}_\gamma\ddot{x}_\gamma = 0$):

$$a_\gamma \dot{x}_\gamma = \sigma \dot{x}_\gamma^2 = -c^2\sigma. \tag{47a}$$

Es ist mir bisher nicht gelungen, den Koeffizienten σ und daraus den Vektor a_γ einwandfrei zu bestimmen. Die Gestalt der Gleichung (10a) läßt aber vermuten, daß — wenigstens näherungsweise — die Beziehung $\mathfrak{E} - c\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{E}}{2}$, d. h.

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{E}}{2c} \quad (a_4 = 0), \tag{48}$$

gilt. Es würde nämlich daraus sofort folgen, daß die zusätzliche Energie, die das Elektron wegen seines elektromagnetischen Moments im Atom besitzt, gleich dem Mittelwert von $-\mathfrak{H}.\mathfrak{m} - \frac{1}{2}\mathfrak{E}.\mathfrak{n}$ und nicht von $-\mathfrak{H}.\mathfrak{m} - \mathfrak{E}.\mathfrak{n}$ ist. Setzt man den Ausdruck (48) in (47a) ein, so wird, da die Summe $E_\gamma.\dot{x}_\gamma$ ungefähr gleich der Arbeit der auf das Elektron wirkenden Kräfte ist, und da diese Arbeit mit der zeitlichen Ableitung von μc^2 übereinstimmen muß:

$$2c\,a_\gamma\dot{x}_\gamma = c^2\frac{d\mu}{d\tau} = -c^2.2c\sigma,$$

d. h.

$$\sigma = -\frac{1}{2c}\frac{d\mu}{d\tau}. \tag{48a}$$

---

* Vgl. ZS. f. Phys. **37**, 250, 1926, Formel (14).

Hier ist einfach $\mu = \frac{\mu_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ zu setzen. Will man die exaktere Formel

$$\mu = \left(\mu_0 - \frac{1}{2c^2} F_{\alpha\beta} m_{\alpha\beta}\right) \Big/ \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

$$= \frac{\mu_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - \frac{1}{2c^2} (\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H} + \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{E})$$

benutzen, so muß man die rechte Seite von (48) durch das verhältnismäßig sehr kleine Zusatzglied $\frac{1}{2c}[(\mathfrak{m} \nabla)\mathfrak{H} + (\mathfrak{n} \nabla)\mathfrak{E}]$ oder einfach durch $\frac{1}{2c}(\mathfrak{n} \nabla)\mathfrak{E}$ ergänzen*.

Von einer exakten Gültigkeit der Formel

$$\mathfrak{a} = \frac{1}{2c}\mathfrak{E} \quad \left(\text{oder } \frac{1}{2c}\mathfrak{E} + \frac{1}{2c}(\mathfrak{n} \nabla)\mathfrak{E}\right)$$

kann selbstverständlich keine Rede sein, schon aus dem Grunde, weil sich daraus die im Falle eines homogenen elektromagnetischen Feldes sicher falsche Beziehung $a_\gamma = \sigma \dot{x}_\gamma$, d. h. $E_\gamma = -\frac{d\mu}{d\tau} \cdot \dot{x}_\gamma$, ergeben würde. Die Tatsache, daß die Beziehung $a_\gamma = \frac{1}{2ci} F_{4\gamma}$ nicht invariant ist, kann keine besondere Bedeutung haben, sofern die Größen a_γ bloß als Lagrangesche Multiplikatoren eingeführt werden, wie wir es in der früheren Arbeit getan hatten. Will man aber den Vektor a_γ explizite in die zu variierende Funktion $V_0 + V$ einführen, wie dies in § 5 angedeutet wurde, so ist eine invariante Definition ihrer Komponenten unbedingt notwendig.

§ 6. Neben der Analogie zwischen den korpuskularen und den wellenmechanischen Bewegungsgleichungen, die uns in den vorhergehenden Paragraphen geleitet hat, kann man zur Aufstellung der letztgenannten Gleichungen als Leitfaden die Analogie zwischen den Elektronenwellen und den elektromagnetischen „Lichtquantenwellen“ benutzen. Diese Analogie besteht im wesentlichen darin, daß das rotierende Elektron wellenmechanisch durch einen Sechservektor $\psi_{\alpha\beta}$ charakterisiert wird, d. h. in derselben Weise wie das

* Man könnte auch

$$a_\gamma = \frac{1}{2ci} F_{4\gamma} + \frac{1}{2ce} m_{\alpha\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma}$$

setzen, vgl. die Formel (22a) der zitierten Arbeit.

„polarisierte" Lichtquant durch den Sechservektor $F_{\alpha\beta}$. Sie wird ferner durch den Umstand vertieft, daß die Beziehungen (20), welche den Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Momentvektor des Elektrons charakterisieren, sich bei $e = 0$ auf die wohlbekannte (zweite) Gruppe der Maxwellschen Gleichungen $\frac{\partial \psi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0$ (für eine verschwindende Stromdichte s_α) reduzieren.

Der physikalische Sinn der betrachteten Analogie ist ohnehin klar. Wir wollen das Elektron durch Wellen vom transversalen Typus darstellen und seine „Rotation" als die „Polarisation" dieser Wellen (im optischen Sinne) deuten†.

Es liegt also nahe, die Gleichungen (20) durch die entsprechende Verallgemeinerung der ersten Gruppe der Maxwellschen Gleichungen zu ergänzen — indem der Differentialoperator $\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ einfach durch

$$u_\alpha = \frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha \tag{49}$$

zu ersetzen ist — und das „rotierende" Elektron als den korpuskularen Ausdruck des durch die beiden Gleichungssysteme bestimmten „transversalen" Wellenvorgangs zu betrachten††. Es muß dabei der übliche Skalar ψ — wenigstens als unabhängige Größe — aus unseren Überlegungen herausfallen. Die statistische Dichte des den Elektronenwellen zugeordneten korpuskularen Größenkomplexes läßt sich in diesem Falle durch die Normen von $\psi_{\alpha\beta}$, bzw. durch den reellen Teil des dem elektromagnetischen Impulsenergietensor analogen Tensors

$$T_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\gamma}\psi^*_{\gamma\beta} + \tfrac{1}{4}\delta_{\alpha\beta}\psi_{\gamma\gamma'}\psi^*_{\gamma\gamma'} \tag{50}$$

darstellen. Speziell muß die statistische Ladungsdichte durch das Produkt von e mit T_{44}, d. h. durch

$$e\frac{|M|^2 + |N|^2}{2} \tag{50a}$$

† Reelle Werte von m und n müssen dabei der linearen und komplexe der elliptischen (oder zirkularen) Polarisation entsprechen.

†† Diese Transversalität ist selbstverständlich keine vollständige wie bei den „Lichtquantenwellen". — Es sei bemerkt, daß die Lichtquanten als „rotierende Elektronen" von verschwindender Ladung und Masse angesehen werden können. Für solche Teilchen gelten neben den Gleichungen (1a) auch die reziproken Gleichungen $\mathfrak{m} = -\frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{n}$, $\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{v} = 0$, die zeigen, daß in diesem Falle $v = c$ und $m = n$ ist.

dargestellt werden (statt $e\,\psi\,\psi^*$ wie bisher üblich war) und die Dichte des Elektronenstromes durch den Vektor

$$\frac{e}{2}(\mathfrak{R}\times\mathfrak{M}^*+\mathfrak{R}^*\times\mathfrak{M}) \tag{50b}$$

(statt des Gordon-Kleinschen Vektors $\frac{e}{2}(\psi\,u_\alpha\,\psi^*+\psi^*\,u_\alpha^*\,\psi)$).

Um dieses Programm durchzuführen, wollen wir zunächst annehmen, daß der Tensor $\psi_{\alpha\beta}$ — ebenso wie der elektromagnetische Feldtensor $F_{\alpha\beta}$ — durch ein Vierervektorpotential ψ_α nach den Formeln

$$\psi_{\alpha\beta}=u_\alpha\,\psi_\beta-u_\beta\,\psi_\alpha=-\psi_{\beta\alpha} \tag{51}$$

ausgedrückt werden kann.

Wir bemerken nun, daß die Operatoren u_α und u_β bei $\alpha\neq\beta$ miteinander nicht vertauschbar sind. Es gilt in der Tat

$$\begin{aligned}(u_\alpha u_\beta-u_\beta u_\alpha)\,\psi=&\Big[\Big(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\Big)\Big(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta}-\frac{e}{c}\Phi_\beta\Big)\\&-\Big(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\beta}-\frac{e}{c}\Phi_\beta\Big)\Big(\frac{h}{j}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\Big)\Big]\psi\\=&\frac{h\,e}{c\,j}\Big(\frac{\partial\,\Phi_\alpha}{\partial\,x_\beta}-\frac{\partial\,\Phi_\beta}{\partial\,x_\alpha}\Big)\psi=-\frac{h\,e}{c\,j}F_{\alpha\beta}\psi,\end{aligned}$$

d. h.

$$u_\alpha u_\beta-u_\beta u_\alpha\equiv f_{\alpha\beta}=-\frac{h\,e}{c\,j}F_{\alpha\beta}. \tag{52}$$

Es folgt daraus

$$u_\alpha\psi_{\beta\gamma}+u_\beta\psi_{\gamma\alpha}+u_\gamma\psi_{\alpha\beta}=f_{\alpha\beta}\psi_\gamma+f_{\beta\gamma}\psi_\alpha+f_{\gamma\alpha}\psi_\beta. \tag{53}$$

Diese Gleichungen sind als die Verallgemeinerung der ersten Gruppe der Maxwellschen Gleichungen anzusehen. Die entsprechende Verallgemeinerung der zweiten Gruppe lautet

$$u_\beta\psi_{\alpha\beta}=s_\alpha, \tag{54}$$

wo die „Stromkomponenten" in passender Weise zu bestimmen sind. Statt $s_\alpha=0$ zu setzen, wie dies früher geschehen ist, versuchen wir jetzt den allgemeineren Ansatz

$$s_\alpha=\xi\,\psi_\alpha+u_\alpha\,\eta \tag{54a}$$

zu machen, wo ξ und η zunächst unbestimmte skalare Größen bedeuten.

Es wird dann, wegen $u_\beta\psi_{\alpha\beta}=u_\beta u_\alpha\psi_\beta-u_\beta^2\psi_\alpha=(u_\beta u_\alpha-u_\alpha u_\beta)\psi_\beta+u_\alpha u_\beta\psi_\beta-u_\beta^2\psi_\alpha$:

$$(u_\beta^2+\xi)\,\psi_\alpha+f_{\alpha\beta}\psi_\beta+u_\alpha(\eta-u_\beta\psi_\beta)=0$$

oder

$$D\,\psi_\alpha+f_{\alpha\beta}\psi_\beta=0, \tag{55}$$

falls man die Größen ξ und η nach den Formeln

$$\xi = \mu_0^3 c^3 \tag{55a}$$

$$\eta = u_\alpha \psi_\alpha \tag{55b}$$

bestimmt (D ist der übliche Schrödingersche Operator $u_\beta^3 + \mu_0^3 c^3$).

Nach (52) kann man die obigen Gleichungen in der Form

$$D\psi_\alpha = \frac{he}{cj} F_{\alpha\beta}\psi_\beta = 0 \tag{56}$$

aufschreiben. Dies Gleichungssystem ist dem oben aufgestellten System (33) und (34) sehr analog. Merkwürdigerweise tritt der dort als Produkt $\mu_0 m_0$ eingeführte Koeffizient $\frac{eh}{2c}$ auch in den Gleichungen (56) auf, und zwar ganz automatisch, und nicht als eine zusätzliche Konstante, die durch der Ansatz $m_0 = \frac{he}{2\mu_0 c}$ festgelegt wird.

Um die Beziehung zwischen den Gleichungen (56) einerseits und den Gleichungen (33), (34) andererseits klar zu machen, betrachten wir zunächst die Gleichungen

$$u_\alpha (D\psi_\alpha + f_{\alpha\gamma}\psi_\gamma) = 0.$$

Mit Rücksicht auf die Identität

$$u_\alpha u_\gamma^2 \psi_\alpha = (u_\alpha u_\gamma - u_\gamma u_\alpha) u_\gamma \psi_\alpha + u_\gamma u_\alpha u_\gamma \psi_\alpha = f_{\alpha\gamma} u_\gamma \psi_\alpha$$
$$+ u_\gamma (u_\alpha u_\gamma - u_\gamma u_\alpha)\psi_\alpha + u_\gamma u_\gamma u_\alpha \psi_\alpha = f_{\alpha\gamma} u_\gamma \psi_\alpha + u_\gamma f_{\alpha\gamma}\psi_\alpha + u_\gamma^2 u_\alpha \psi_\alpha$$

ergibt sich

$$u_\alpha (D\psi_\alpha + f_{\alpha\gamma}\psi_\gamma) \equiv D(u_\alpha \psi_\alpha) + 2 f_{\alpha\gamma} u_\gamma \psi_\alpha + f_{\alpha\gamma} u_\alpha \psi_\gamma$$
$$+ \psi_\alpha u_\gamma f_{\alpha\gamma} + \psi_\gamma u_\alpha f_{\alpha\gamma} = 0$$

oder, da die zwei letzten Glieder sich gegenseitig aufheben, während

$$2 f_{\alpha\gamma} u_\gamma \psi_\alpha + f_{\alpha\gamma} u_\alpha \psi_\gamma = f_{\alpha\gamma}(u_\gamma \psi_\alpha - u_\alpha \psi_\gamma)$$
$$+ \tfrac{1}{2} f_{\alpha\gamma}(u_\alpha \psi_\gamma - u_\gamma \psi_\alpha) = \tfrac{1}{2} f_{\gamma\alpha}\psi_{\gamma\alpha}$$

ist (wegen $f_{\alpha\gamma} = -f_{\gamma\alpha}$),

$$D(u_\alpha \psi_\alpha) + \tfrac{1}{2} f_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\alpha} = 0. \tag{57}$$

Diese Gleichung wird identisch mit (33), falls wir dort $O^{(2)} = 0$ setzen und $u_\alpha \psi_\alpha = \eta$ mit ψ identifizieren.

Man bekommt dabei in der Tat

$$D\psi + \frac{eh}{2cj} F_{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} = 0. \tag{57a}$$

In ähnlicher Weise erhalten wir durch Umformung der Gleichungen

$$u_\alpha (D\psi_\beta + f_{\beta\gamma}\psi_\gamma) - u_\beta (D\psi_\alpha + f_{\alpha\gamma}\psi_\gamma) = 0 \quad (\alpha \neq \beta)$$

$$D\psi_{\alpha\beta} + (f_{\alpha\gamma} u_\gamma \psi_\beta - f_{\beta\gamma} u_\gamma \psi_\alpha) + (f_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - f_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha}) + \psi_\beta u_\gamma f_{\alpha\gamma}$$
$$+ \psi_\gamma u_\alpha f_{\alpha\gamma} - \psi_\alpha u_\gamma f_{\beta\gamma} - \psi_\gamma u_\beta f_{\alpha\gamma} = 0,$$

oder wegen

$$\psi_\gamma (u_\alpha f_{\beta\gamma} + u_\beta f_{\gamma\alpha} + u_\gamma f_{\alpha\beta}) = 0,$$

$$D\psi_{\alpha\beta} + (f_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - f_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha}) + f_{\alpha\beta}u_\gamma\psi_\gamma + O_{\alpha\beta} = 0 \qquad (58)$$

mit

$$O_{\alpha\beta} = f_{\alpha\gamma}u_\gamma\psi_\beta + f_{\gamma\beta}u_\gamma\psi_\alpha + f_{\beta\alpha}u_\gamma\psi_\gamma + \psi_\alpha u_\gamma f_{\gamma\beta} + \psi_\beta u_\gamma f_{\alpha\gamma} + \psi_\gamma u_\gamma f_{\beta\alpha}. \qquad (58a)$$

Läßt man dieses Glied weg, so nimmt (58) die Form

$$D\psi_{\alpha\beta} - \frac{eh}{cj}(F_{\alpha\gamma}\psi_{\gamma\beta} - F_{\beta\gamma}\psi_{\gamma\alpha}) - \frac{eh}{cj}F_{\alpha\beta}\psi = 0 \qquad (58b)$$

an. Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (34) (bei $b = 0$ und $O_{\alpha\beta} = 0$) durch das Vorzeichen des zweiten Gliedes und durch die Verdopplung des dritten. — Ein weiterer und vielleicht noch wesentlicher Unterschied zwischen den soeben erhaltenen Resultaten und den früheren besteht in dem Umstand, daß die Momentvektoren $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ miteinander nicht durch die Beziehungen (20a) verknüpft sind, sondern durch kompliziertere Beziehungen, welche aus (53) oder (54) folgen und in welchen die Komponenten des „Viererpotentials“ ψ_α explizite auftreten.

Wir brauchen aber diese Beziehungen nicht näher zu betrachten, da sie, wie oben gezeigt wurde, den Gleichungen (56) äquivalent sind. Das Problem der Bewegung des rotierenden Elektrons in einem gegebenen elektromagnetischen Felde — oder, mit anderen Worten, das Problem der Fortpflanzung von Elektronenwellen in einem solchen Felde — wird durch die Gleichungen (56), in Verbindung mit den Ansätzen (50a) und (50b), vollkommen gelöst.

Es muß selbstverständlich noch bewiesen werden, daß die erhaltene Lösung die richtige ist. Diese Frage hoffe ich in einer späteren Mitteilung diskutieren zu können.

Zum Schluß möchte ich auf die Tatsache hinweisen, daß die in diesem Paragraph aufgestellten Resultate ebensogut für Elektronen wie für Protronen gelten müssen. Es folgt daraus unter anderem, daß die letzteren vom korpuskularen Standpunkt aus ein magnetisches Moment $m_0' = \frac{he}{2c\mu_0'}$ haben müssen, welches einem Impulsmoment von derselben Größe wie bei den Elektronen ($\frac{1}{2}h$) entspricht, und 1846mal kleiner als das magnetische Moment der Elektronen ist.

Leningrad, Phys.-Technisches Röntgeninstitut, Januar 1928.

Die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1928.)

Es wurde die kontinuierliche Absorption bei der Grenze der Hauptserie des Natriums untersucht. Von der Seriengrenze an nimmt der Absorptionskoeffizient des Grnnzkontinuums mit abnehmender Wellenlänge rasch ab und ist bei ungefähr 2300 Å.-E. auf die Hälfte seines Wertes bei der Seriengrenze gesunken. Die experimentellen Resultate werden mit den theoretischen Überlegungen von Sugiura verglichen. Bei der Seriengrenze geht die Grenzabsorption kontinuierlich in die Linienabsorption über, und eine scheinbare Abnahme der Absorption bei wachsender Wellenlänge in der Nähe der Grenze wird auf das mangelhafte Auflösungsvermögen des Spektrographen zurückgeführt. Bei hohen Temperaturen wird außer dem Grenzkontinuum auch eine kontinuierliche Absorption zwischen den Hauptserienlinien beobachtet, die jedoch bei sinkender Temperatur zurückgedrängt wird.

1. Einleitung.

In einigen früheren Arbeiten haben wir die Intensität der Hauptserienlinien des Natriums* und Lithiums** in Absorption gemessen, und haben unsere Meßresultate, soweit dies möglich war, mit den Forderungen der später aufgestellten Theorie von Schrödinger verglichen. Es hat sich hierbei zwischen Experiment und Theorie eine gute Übereinstimmung gezeigt.

Die Schrödingersche Theorie gibt nicht nur eine Beschreibung der diskontinuierlichen Linienspektren des Wasserstoffs, sondern gibt auch wichtige Aussagen über Struktur und Intensität der kontinuierlichen Spektren, die von den Seriengrenzen an nach kleineren Wellenlängen sich erstrecken. So ist es M. Y. Sugiura*** auf diesem Wege gelungen, eine völlige Beschreibung der kontinuierlichen Spektren an den Grenzen der Lyman- und Balmerserie zu geben. Später hat er**** die Intensität der zwei ersten Hauptserienlinien des Natriums berechnet, und unter Anwendung des Gesetzes $A_{nk:n'k'} \sim 1/n^3$, das von mir† bei Natrium experimentell und später für höhere Werte von n beim Wasserstoff theoretisch gefunden ist, hat er die gesamte Absorption der Hauptserienlinien, d. h.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.
** Derselbe, ebenda **44**, 575, 1927.
*** M. Y. Sugiura, Journ. de phys. **8**, 113, 1927.
**** Derselbe, Phil. Mag. **22**, 495, 1927.
† B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

$\sum_{n=3}^{\infty} f$, berechnet. Da nach Kuhn* und Thomas** die totale Summe von f gleich 1 ist, kann hiernach $\sum f$ für die kontinuierliche Absorption an der Seriengrenze berechnet werden. Sie hat nach Sugiura den Wert 0,04.

Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, die kontinuierliche Absorption an der Grenze der Hauptserie des Natriums näher zu untersuchen. Leider ist es aber mit großen Schwierigkeiten verbunden, diese Absorption in einem größeren Gebiet von der Seriengrenze ab quantitativ zu messen, und es ist mir noch nicht gelungen, die gesamte kontinuierliche Absorption quantitativ zu bestimmen, um die oben erwähnte Forderung von Sugiura zu kontrollieren. Doch zeigen die ausgeführten Messungen eine qualitative Übereinstimmung mit der neuen Theorie.

Die Grenzkontinua sind früher wenig untersucht worden. Zuerst hat sie Wood*** bei Natrium in Absorption beobachtet, und später hat Holtsmark**** die Absorption im Grenzgebiet der Hauptserien von Natrium und Kalium untersucht. G. Harrison† hat bei der Hauptseriengrenze des Natriums in Absorption eine merkwürdige Diskontinuität des Absorptionskoeffizienten gefunden, eine Tatsache, die nicht mit den neuen theoretischen Überlegungen von Sugiura†† in Übereinstimmung zu sein scheint. Kürzlich hat Paschen††† einige kontinuierliche Spektren im Helium beobachtet, und fand hierbei, daß die kontinuierlichen Teile sich ein Stück weit in die Serie hinein erstreckten. Dies ist eine sehr bemerkenswerte Tatsache, die von G. Herzberg†††† in einer soeben veröffentlichten Arbeit näher diskutiert ist. Ich habe bei meinen Versuchen eine scheinbare Fortsetzung des Grenzkontinuums im Gebiet der Linienabsorption beobachtet, jedoch läßt sich die Absorption zwischen den letzten Linien der Serie durch ein Zusammenfließen der Linien an der Grenze leicht erklären.

Herzberg hat das Grenzkontinuum an der Grenze der Balmerserie in Emission beobachtet. In seiner oben erwähnten Arbeit wird man auch ausführliche Literaturhinweise finden.

---

* W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.
** W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925.
*** R. W. Wood, Phil. Mag. **18**, 530, 1909.
**** J. Holtsmark, Phys. ZS. **20**, 88, 1919.
† G. Harrison, Phys. Rev. **5**, 466, 1924.
†† M. Y. Sugiura, l. c.
††† F. Paschen, Berl. Ber. 1926, S. 135.
†††† G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.

2. Experimentelles.

Wie in früheren Versuchen, wurde als Absorptionsrohr ein eisernes, 70 cm langes Rohr verwandt, das an den Enden mit Quarzfenstern geschlossen und mit Wasserkühlungen versehen war. Das Rohr wurde direkt durch den Sekundärstrom eines kleinen Transformators erhitzt. Es wurden nun auf derselben Platte ein Paar Absorptionsspektren und einige Vergleichsspektren mit Hilfe einer konstanten Lichtquelle aufgenommen. Als solche hat sich ein Funken zwischen zwei mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden Scheiben bei den in Betracht kommenden Expositionszeiten gut bewährt. Die Scheiben hatten einen Durchmesser von rund 10 cm und waren mit Ringen eines geeigneten Metalls — Mg oder Cd — um den Kreis belegt. Parallel zur Funkenstrecke war eine mäßige Kapazität eingeschaltet, die einen guten ultravioletten Hintergrund im Spektrum hervorbrachte.

Die Vergleichsspektren wurden mit Expositionszeiten, die im Verhältnis 1 : 1,5 : 2 : 3 : 4 : 8 standen, photographiert. Bei Kenntnis der Schwarzschildschen Konstante p — die bestimmt wurde — können in dieser Weise die Intensitätsverhältnisse auf der Versuchsplatte ermittelt werden. Näheres hierüber haben wir an anderer Stelle berichtet*. Die Vergleichs- und die Absorptionsspektren wurden mit einem Kochschen selbstregistrierenden Photometer photometriert.

3. Resultate.

Die Resultate der Untersuchungen geben wir in einigen charakteristischen Kurven wieder. In Fig. 1 findet man eine Photographie der

Fig. 1.
1. Hauptserienspektrum des Natriums. 2. Vergleichsspektrum.

Hauptserie des Natriums mit der Seriengrenze und ein Vergleichsspektrum ohne Absorption. Das Grenzkontinuum ist auf dieser Photographie mit bloßem Auge gut sichtbar.

* B. Trumpy, Det Kgl. Norske Vidsk. Selskaps Skr. Nr. 1, S. 20, 1927.

Fig. 2 und 3 geben zwei charakteristische Schwärzungskurven wieder. Die Wellenlänge ist als Abszisse, die Schwärzung in Elektrometerausschlägen als Ordinate aufgetragen. Die Schwärzungskurven von drei

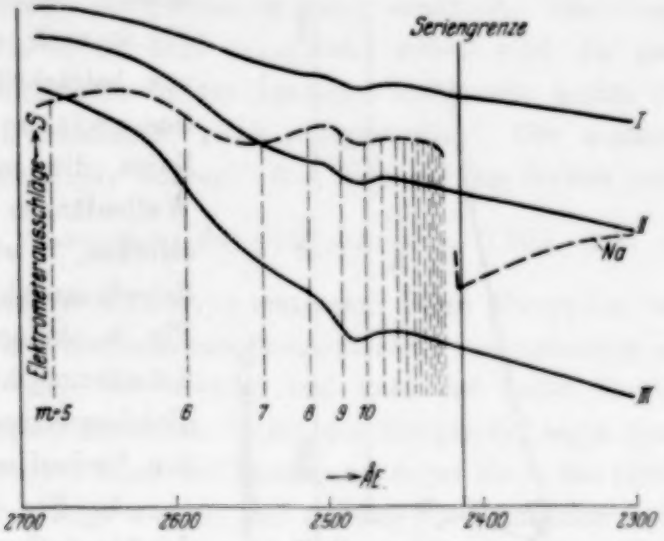


Fig. 2.
Schwärzungskurven. I, II, III: Vergleichsspektren. *Na*: Natriumabsorptionsspektrum. Versuch bei hoher Temperatur.

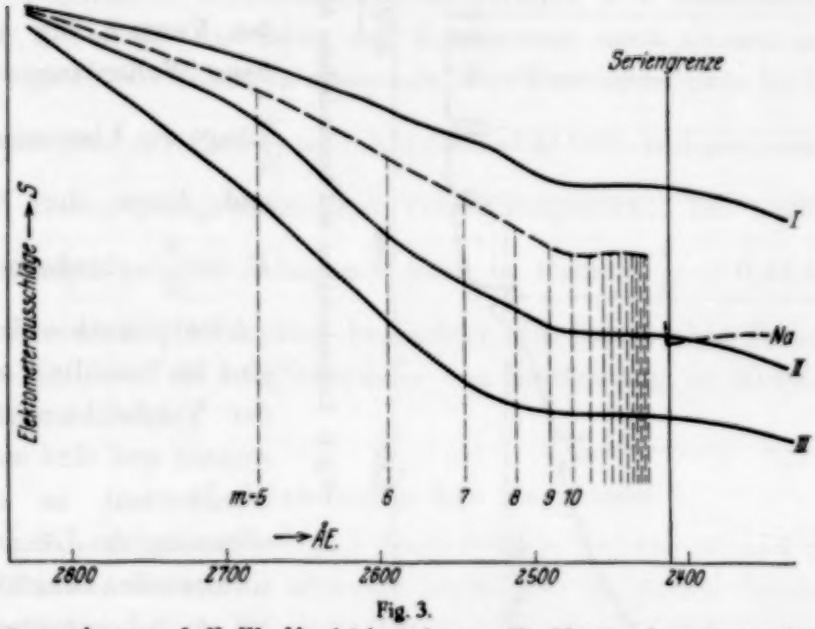


Fig. 3.
Schwärzungskurven. I, II, III: Vergleichsspektren. *Na*: Natriumabsorptionsspektrum. Versuch bei niedriger Temperatur.

Vergleichsspektren (I, II und III), und einem Natriumabsorptionsspektrum (gestrichelte Kurve) sind in die beiden Figuren eingezeichnet. Fig. 2 ist bei hoher, Fig. 3 bei niedriger Temperatur des absorbierenden Dampfes aufgenommen worden, und der Verlauf der Schwärzungskurven (*Na*) zeigte

in den beiden Fällen einen recht bemerkenswerten Unterschied. Die bei der Seriengrenze beginnende und mit abnehmender Wellenlänge langsam sinkende Absorption geht aus den beiden Figuren klar hervor. Außer dieser Absorption zeigt Fig. 2 auch einen Bereich von beträchtlicher Absorption zwischen den Serienlinien die nach größeren Wellenlängen sich erstrecken, während die Schwärzungskurve (*Na*) der Fig. 3 keinen von den Schwärzungskurven der Vergleichsspektren abweichenden Verlauf aufweist.

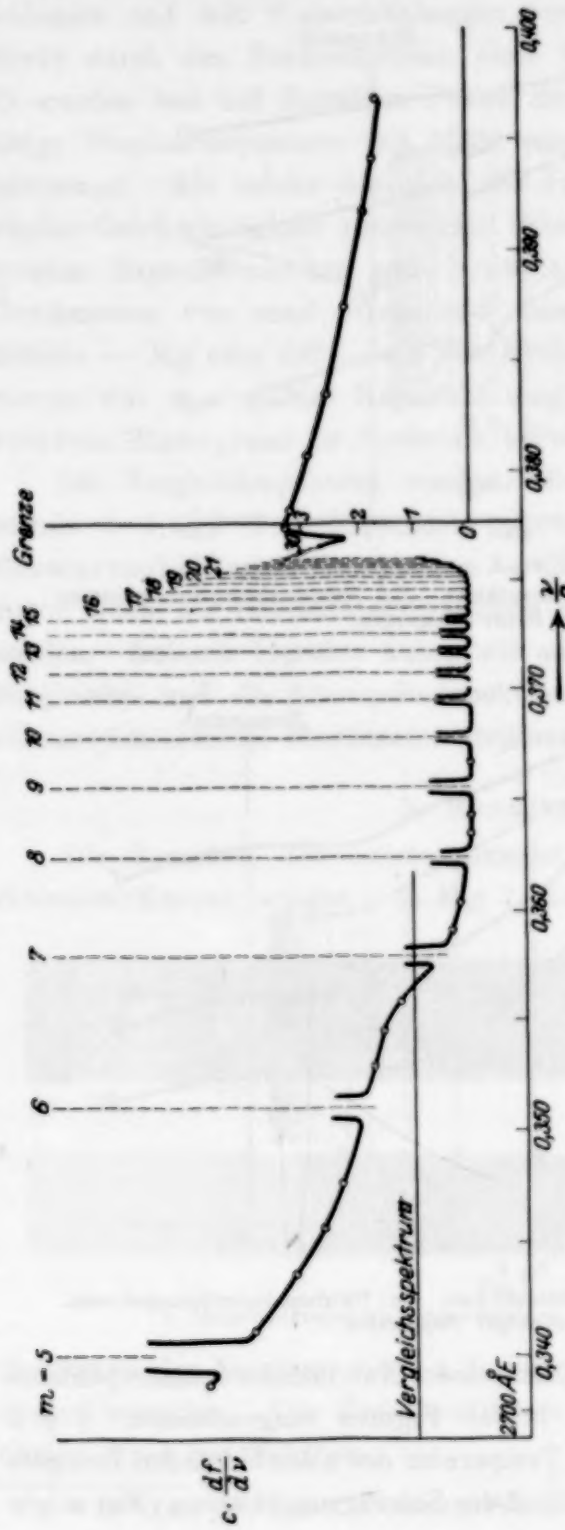


Fig. 4. Linienabsorption und kontinuierliche Absorption im Natriumdampf.

In Fig. 4 geben wir den Absorptionskoeffizienten $C\,\frac{df}{d\nu}$ für einen ausgewählten Versuch für verschiedene Wellenlängen wieder. Längs der Abszisse ist $\frac{C.df}{d\nu}$ und längs der Ordinate $E = \frac{\nu}{R}$ abgetragen. Die Absorptionskoeffizienten sind im Verhältnis zu einem der Vergleichsspektren berechnet und sind wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der Länge der absorbierenden Schicht nur bis auf einen konstanten Faktor richtig angegeben. Die Messungen umfassen das Gebiet $\frac{\nu}{R} = 0{,}340$ bis 0,396, d. h. 2700 bis

2300 Å.-E. Bei größeren Wellenlängen sind nur einige Punkte zwischen den Linien beobachtet: von $\frac{\nu}{R} = 0{,}370$ an ist die Absorptionskurve durch kontinuierliche Photometrierung ermittelt. Die Hauptserienlinien $m = 5$ bis $m = 30$ sind angegeben; jedoch sind die maximalen Absorptionskoeffizienten in der Linienmitte für die ersten Linien wegen ihrer großen Intensität nicht ausgemessen. Die weiteren Resultate gehen aus der Figur hervor. Man bemerkt das Gebiet von großer kontinuierlicher Absorption, das sich von $\frac{\nu}{R} = 0{,}362$, d. h. etwa 2500 Å, bis zu größeren Wellenlängen erstreckt. Diese Absorption ist auf Platten, die mit großer Natriumdampfkonzentration aufgenommen sind, sehr gut mit bloßem Auge beobachtbar und kann bei hoher Konzentration des Natriumdampfes die ersten Linien der Hauptserie sogar ganz auslöschen. In solchen Fällen kann das Kontinuum sogar bis in das Gebiet des Grenzkontinuums verfolgt werden, und auf den Photographien sind dann sowohl breite Banden als auch schmale Absorptionslinien zwischen den Hauptserienlinien sichtbar.

Bei sinkender Natriumdampfkonzentration d. h. abnehmender Temperatur nimmt die Intensität des Kontinuums rasch ab und zieht sich nach längeren Wellenlängen zusammen. Das Kontinuum kann bei kleineren Wellenlängen $\left(\text{z. B. bei } \frac{\nu}{R} = 0{,}35\right)$ dann nicht mehr nachgewiesen werden, indem Absorptionsspektrum und Vergleichsspektrum bei abnehmenden Wellenlängen parallel verlaufen. Auch im Gebiete $\frac{\nu}{R} = 0{,}35$ bis $0{,}375$ wird eine kleine Absorption beobachtet, die jedoch ohne Bedeutung zu sein scheint, und die möglicherweise von Zerstreuung an Molekülen und Elektronen herrührt.

4. Diskussion der Resultate.

a) Die kontinuierliche Absorption zwischen den Absorptionslinien. Unter den schmalen Linien, die bei großer Natriumdampfkonzentration auf den Photographien erscheinen, sind einige, deren Lagen im Spektrum mit der Lage der verbotenen Linien $1s—4d$, $1s—4f$, $1s—5d$ und $1s—5f$ übereinstimmen, und wir haben deshalb auf die Anwesenheit dieser Linien geschlossen.

Über die Ursachen der großen kontinuierlichen Absorption zwischen den Hauptserienlinien läßt sich kaum etwas Sicheres sagen. Ein ähn-

liches kontinuierliches Spektrum ist bei Wasserstoff mehrmals nachgewiesen worden. Nach Blackett und Franck* ist dies kontinuierliche Wasserstoffspektrum durch das Zerfallsleuchten angeregter Wasserstoffmoleküle zu erklären. Nach Dorsch und Kallmann** handelt es sich aber, wenigstens teilweise, um den Vorgang: $H_2 + H_2 = H_3' + H$.

Das hier beobachtete Natriumkontinuum läßt sich vielleicht in ähnlicher Weise erklären. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um eine Bandenabsorption der Natrium- und Natriumnitridmoleküle, indem immer ein kleiner Stickstoffdruck im Rohre vorhanden war, um eine zu rasche Destillation des Natriums zu verhindern. Wir werden diese Frage näher untersuchen.

b) Das Grenzkontinuum. Wenn bei kleineren Dampfkonzentrationen gearbeitet wird, scheint es zulässig, die Absorption des Grenzkontinuums von dem Niveau 0 an (siehe Fig. 4) zu rechnen, indem die Molekülabsorption in solchen Fällen nach größeren Wellenlängen zurückgedrängt ist und keine störende Einwirkung auf die Grenzabsorption ausübt.

Von der Seriengrenze nimmt $\frac{df}{d\nu}$ für das Grenzkontinuum mit abnehmender Wellenlänge rasch ab und ist bei $\frac{\nu}{R} = 0{,}394$ auf die Hälfte des Wertes von $\frac{df}{d\nu}$ bei der Seriengrenze gesunken.

Um einen qualitativen Vergleich mit der Theorie zu geben, haben wir nach Sugiura*** einige Werte von $\frac{df}{d\nu}$ für das Grenzkontinuum der Balmerserie ausgerechnet und in Fig. 5 eingezeichnet. Nach Sugiura ist für das Grenzkontinuum der Balmerserie:

$$\frac{df}{dE} = \frac{1}{3^2} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \operatorname{arctg} 2\sqrt{E}}}{\left(\frac{1}{4} + E\right)^5 \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot \left[1 + 12\,(1+E) + 8\,\frac{1+E}{\frac{1}{4}+E}\right],$$

indem

$$\frac{\nu}{R} = \frac{1}{4} + E.$$

Aus der Vergleichung der Kurven der Fig. 4 und 5 geht hervor, daß $\frac{df}{dE}$ für das Balmerkontinuum einen ähnlichen Verlauf hat wie für das Kon-

* P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.
** K. E. Dorsch und H. Kallmann, ebenda **44**, 565, 1927.
*** M. Y. Sugiura, Journ. de phys. **3**, 113, 1927.

tinuum der Natriumhauptserie. Doch nimmt $\frac{df}{dE}$ für das Balmerkontinuum sehr viel langsamer ab als für das Natriumkontinuum, was auch zu erwarten ist. Nach der Theorie ist nämlich die Gesamtabsorption des Grenzkontinuums der Balmerserie

$$\int_0^\infty \frac{df}{dE}\, dE = 0{,}225,$$

während nach Sugiura, wie früher erwähnt, die Gesamtabsorption des Grenzkontinuums des Natriums ungefähr 0,04 ist. Leider ist es mir unmöglich gewesen, das Grenzkontinuum des Natriums bis zum Ende zu

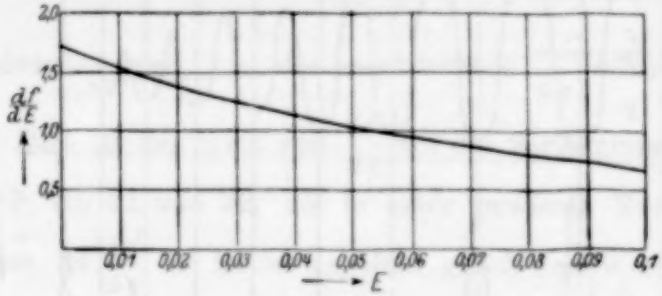


Fig. 5.
Kontinuierliche Absorption bei der Grenze der Balmerserie nach Sugiura.

verfolgen. Die Quarzapparatur macht eine solche Untersuchung bei sehr kleinen Wellenlängen undurchführbar. Eine quantitative Untersuchung über die Richtigkeit der Sugiuraschen Zahl 0,04 durch einen Vergleich der Gesamtabsorption des Kontinuums mit der Linienabsorption ist deshalb nicht möglich.

Eine orientierende Vergleichung ist dennoch in folgender Weise durchführbar: Wir haben zu diesem Zwecke die Gesamtabsorption der Linie $m = 16$ durch Planimetrieren ausgemessen und finden das Verhältnis der Gesamtabsorption des von uns beobachteten Teiles des Grenzkontinuums zur Gesamtabsorption der Linie $m = 16$ ungefähr gleich 45.

Durch Anwendung des früher erwähnten $1/n^3$-Gesetzes wird für die Linie $m = 16$ nach Sugiura $f = 0{,}00012$ gefunden.

Theoretisch ist demnach das Verhältnis der Gesamtabsorption des ganzen Grenzkontinuums zur Gesamtabsorption der Linie $m = 16$ ungefähr 330.

Wir haben die Gesamtabsorption des Grenzkontinuums nur bis an die Stelle $\frac{\nu}{R} = 0{,}396$ untersucht, und eine Übereinstimmung mit der

Theorie würde deshalb nur bestehen, wenn wir hierbei ungefähr ein Siebentel des gesamten Grenzkontinuums ausgemessen hätten. Da aber $\frac{df}{d\nu}$ bei $\frac{\nu}{R} = 0{,}396$ auf ungefähr die Hälfte seines Wertes bei der Seriengrenze gesunken ist, halten wir es für wahrscheinlich, daß der Wert 0,04 für $\sum \frac{df}{d\nu} d\nu$ des Natriumkontinuums etwas zu hoch ist.

Bei der Seriengrenze geht das Grenzkontinuum kontinuierlich in die Linienabsorption über. Das Minimum der Absorptionskurve bei wachsender

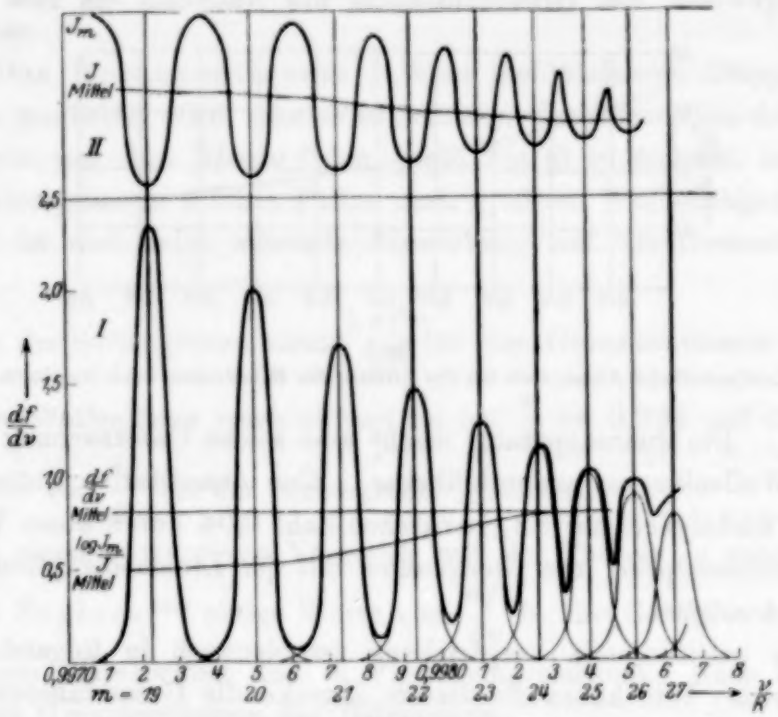


Fig. 6.
Intensitäten und Absorptionskoeffizienten der letzten Linien der Lymanserie.

Wellenlänge, welches in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Absorptionskurven von Harrison* zu sein scheint, läßt sich durch das Zusammenfließen der Linien erklären. In diesem Gebiet liegen mehrere Linien auf 1 Å.-E. und der Spektrograph kann diese Linien nicht mehr trennen. Es ist anzunehmen, daß unter diesen Umständen der Spektrograph die Intensität innerhalb eines kleinen Intervalls nur im Mittel richtig wiedergibt, und daß die ausgerechneten $\frac{df}{d\nu} = \left(\frac{df}{dE}\right)$ deshalb hier falsch angegeben werden.

* G. Harrison, l. c.

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir in Fig. 6 die letzten Linien der Lymanserie eingezeichnet. Die Werte von f sind nach Sugiura* berechnet, indem

$$f_n^i = \frac{2^3 n^5 (n-1)^{2n-1}}{3(n+1)^{2n+1}}.$$

Die Breite der Linien ist so gewählt, daß sie ungefähr mit der Breite unserer hochquantigen Na-Linien übereinstimmt. Die Linie wird dann mit einer bestimmten Intensitätsverteilung gezeichnet und $\frac{df}{d\nu}$ berechnet (Teil I der Figur).

Wenn die Linien einander nahe genug rücken, summieren sich die $\frac{df}{d\nu}$ der verschiedenen Linien, und das resultierende $\frac{df}{d\nu}$ schwankt um den Wert 0,78. Dies ist der Wert von $\frac{df}{d\nu}$ bei der Seriengrenze. Auch für die Linien 19, 20, 21 und 22, die in einer gewissen Entfernung voneinander liegen, ist $\frac{df}{d\nu}$ im Mittel ungefähr gleich dem Wert $\frac{df}{d\nu} = 0{,}78$. In II (oberer Teil der Figur) haben wir nun die theoretischen $\frac{df}{d\nu}$-Werte in Intensitäten umgerechnet und durch Planimetrieren die mittlere Intensität gefunden (Kurve J Mittel).

Mit den oben ausgeführten Voraussetzungen gibt unsere Photometerkurve diese Kurve (J Mittel) als Resultat, und die von der Photometerkurve berechnete $\frac{df}{d\nu}$-Kurve ist deshalb durch die Kurve $\left(\log \frac{J_m}{J_0} - \text{Mittel}\right)$ in I gegeben, die von J Mittel in II gefunden ist. Wenn Rücksicht auf den Maßstab längs der Abszissenachse genommen wird, hat diese Kurve denselben Verlauf wie unsere experimentelle Absorptionskurve in Fig. 4. Mit sehr verbreiterten Linien wird das Minimum der Kurve 1 verschwinden, und die Linienabsorption wird dann ohne Sprung in die kontinuierliche Absorption übergehen. Es hängt also vom Auflösungsvermögen des Spektrographen und von der Breite der Linien ab, wie die Absorptionskurve in der Nähe der Seriengrenze aussehen wird.

In folgenden Arbeiten ist beabsichtigt, das Grenzkontinuum von Lithium und Kalium zu untersuchen.

Trondhjem, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, 20. Januar 1928.

* M. Y. Sugiura, l. c.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

Eine Chemilumineszenz zwischen Alkalimetalldämpfen und Zinnhalogeniden.

Von **M. Polanyi** und **G. Schay** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1928.)

Hochverdünnte Flammen der Alkalimetalle einerseits und $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 andererseits strahlen ein intensives Lumineszenzlicht aus, das kontinuierlichen Charakter hat. Hieraus läßt sich die Bindungswärme des 4. und 3. Cl-Atoms des $SnCl_4$ berechnen. Da ein Vereinigungsleuchten ausgeschlossen werden kann, wird angenommen, daß eine Umsetzung vor sich geht, bei der im gleichen Elementarakt mit der chemischen Reaktion eine Lichtaussendung erfolgt, wobei wechselnde Beträge der frei werdenden Reaktionsenergie von den Reaktionsprodukten als kinetische Energie mitgenommen werden.

Die Chemilumineszenz, um die es sich hier handelt, ist nach der Methode der hochverdünnten Flammen erzeugt worden, über die der eine von uns mehrfach gemeinsam mit H. Beutler, St. von Bogdandy, R. L. Hasche und E. Vogt berichtet hat*. Im vorliegenden Falle wird Kalium- oder Natriumdampf von etwa 0,01 mm Druck mit Dämpfen von $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 zusammengebracht. Dabei werden die Zinnsalze je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenem Maße reduziert. Leitet man den Versuch so, daß in der untenstehend schematisch abgebildeten Anordnung (Fig. 1) das Alkalimetall durch die zentrisch eingesteckte

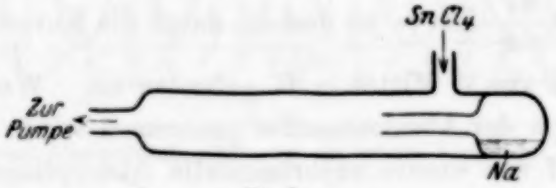


Fig. 1.

Düse in einen Überschuß von Zinnsalz hineinströmt, so geht die Reduktion nur bis zu dem Dihalogenid, und es entsteht kein Beschlag von metallischem Zinn an den Gefäßwänden. Man hat daher die Möglichkeit, die intensiven Lumineszenzen bequem zu beobachten, die in der Reaktionszone in der Umgebung der Düsenöffnung im Gasraum entstehen. Zuweilen treten auch verschiedenartige labile und schwer reproduzierbare Wandleuchten mit auf, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

---

* Naturw. **13**, 711, 1925; ebenda **14**, 164, 1926; ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

Unsere Untersuchung beschränkte sich auf das Gasleuchten, das wir mit untenstehend skizzierter Anordnung (Fig. 2.) unter sicherem Ausschluß des Wandleuchtens spektroskopisch aufnehmen konnten. Das Licht erscheint für das bloße Auge bei Verwendung von $SnCl_4$ blau, bei $SnBr_4$ grün und bei SnJ_4 gelb; die Zerlegung zeigt jedoch, daß sich die Spektren über weite Bezirke erstrecken, und zwar bei der Reaktion von

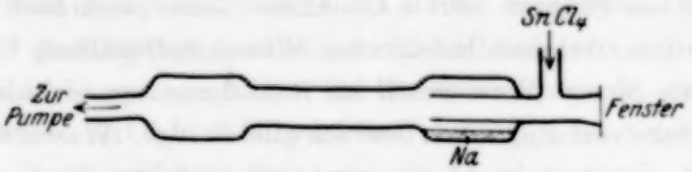


Fig. 2.

K mit $SnCl_4$ etwa von 400 bis 550 mμ; von Na mit $SnCl_4$ von 405 mμ bis 540 mμ, mit $SnBr_4$ von 440 bis 600 mμ, mit SnJ_4 von 500 bis 620 mμ. Das Eigenartige dieser Leuchterscheinung erblicken wir darin, daß hier (abgesehen von den mit auftretenden Alkalimetallinien) kontinuierliche Spektren emittiert werden. Die Intensität nimmt, wie aus den Aufnahmen ersichtlich (Fig. 3) von einem Maximum in der Mitte aus

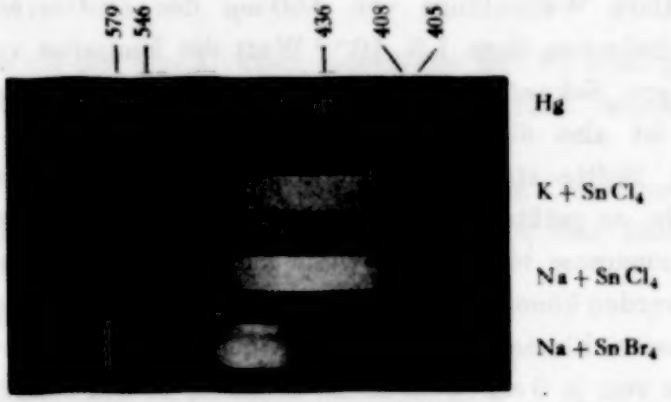


Fig. 3. Bei der Reaktion mit *K* ist die violette Linie schwach angedeutet, mit Na die *D*-Linie stark hervortretend.

flach und ziemlich symmetrisch nach beiden Enden zu ab. Irgend eine scharfe Grenze ist nicht zu beobachten.

Die Erscheinung wurde eingehender an dem Beispiel der Reaktion zwischen Na und $SnCl_4$ untersucht. Das Gebiet der größten Lichtstärke, etwa zwischen 430 und 450 mμ, wurde mit Hilfe eines Michelsonschen Plangitters von großem Auflösungsvermögen in dritter Ordnung aufgenommen. Mit derselben Anordnung konnten wir in demselben Spektralgebiet in einer Reihe von Sauerstoffbanden Linien mit einem Abstand von 0,4 Å noch bequem trennen, so daß wir das Auflösungs-

vermögen auf 0,1 bis 0,2 Å schätzen. Das Lumineszenzspektrum zeigt dabei keine Spur von Struktur, so daß es als kontinuierlich gelten muß.

Es wäre zu erwarten, daß das kontinuierliche Spektrum durch Vereinigung freier Bestandteile (Atome bzw. Ionen und Elektronen) entsteht. Wir haben nach solchen Bestandteilen gesucht, jedoch keine gefunden. Zunächst kamen Cl-Atome in Betracht, die etwa bei der Reaktion abgespalten werden könnten. Freie Cl-Atome lassen sich nachweisen nach der Methode der chemisch induzierten Wasserstoffspaltung*. Man läßt eine bestimmte Menge Wasserstoff im Reaktionsraum zirkulieren. Sind freie Cl-Atome vorhanden, so verschwindet der Wasserstoff infolge HCl-Bildung, was man leicht manometrisch verfolgen kann. Nach dieser Methode konnten bei der Reaktion von Na mit $SnCl_4$ keine Cl-Atome nachgewiesen werden**.

Eine Prüfung auf Elektronen bzw. Ionen geschah mittels Bestimmung der Leitfähigkeit der Flamme. Bei einem Umsatz von etwa 10^{-6} Mol pro Sekunde schätzen wir die Lichtstärke auf ungefähr 0,01 HK. Die Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges in Betracht gezogen***, entspricht dies einer Leistung von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Watt. Eine mittlere Wellenlänge von 450 mμ des emittierten Lichtes angenommen, bedeuten diese $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Watt die Emission von $3 \cdot 10^{15}$ Lichtquanten pro Sekunde. (Bei einem Gesamtumsatz von 10^{-6} Mol pro Sekunde ist also die Lichtausbeute der Reaktion auf etwa 1,0 % zu schätzen.) Sollte also das Leuchten auf freie Ladungsträger zurückzuführen sein, so müßten sich etwa $6 \cdot 10^{15}$ Elementarladungen pro Sekunde im Reaktionsraum bilden, die, wenn sie alle zur Stromlieferung herangezogen werden könnten, einen Strom von $1 \cdot 10^{-3}$ Amp. geben sollten. Wir ließen unsere Flamme mit obigem Umsatz zwischen zwei Platinblechelektroden von je 6 cm^2 Oberfläche brennen, so daß schätzungsweise 10 % der vorhandenen freien Ladungsträger von ihnen abgefangen werden mußten. Bei 2 Volt angelegter Spannung stellte sich ein Sättigungsstrom ein, der $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. betrug, also um das $2 \cdot 10^4$fache geringer war als oben berechnet. Auch war von einer Änderung der Lichtstärke im Raum zwischen den Elektroden bei An- und Ausschalten der Elektrodenspannung nichts zu merken. Es kann also als ausgeschlossen gelten, daß das Leuchten von Elektronen bzw. Ionen herrühren sollte.

---

* St. v. Bogdandy und M. Polanyi, ZS. f. Elektrochem **33**, 554, 1927.

** Damit ist auch bewiesen, daß bei dem Prozeß kein Cl_2 auftritt, da dieses mit dem Natrium Cl-Atome bildet.

*** Siehe O. Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik, 1918.

Es fehlt also hier die Möglichkeit, das kontinuierliche Spektrum als Vereinigungsleuchten zu deuten, und es scheint uns daher nur die Annahme übrigzubleiben, daß es sich hier um Umsetzungen handelt, bei denen mit der chemischen Reaktion zusammen noch im gleichen Elementarakt eine Lichtaussendung erfolgt, wobei der kontinuierliche Charakter des Spektrums durch die mitauftretenden Translationsenergien der Reaktionsprodukte entsteht. Eine energetische Überschlagsrechnung gibt Aufklärung darüber, welche Elementarreaktionen für die Lichtemission in Frage kommen. Da die Bildungswärme von flüssigem $SnCl_4$ aus festem $SnCl_2$ und Cl_2 47 kcal beträgt*, so beträgt dieselbe, wenn wir die Verdampfungswärme von $SnCl_4$ bzw. $SnCl_2$ mit 10 bzw. 20 kcal ansetzen, für den gasförmigen Zustand 57 kcal. Wegen der Dissoziationswärme des Cl_2 von 59 kcal ist daher:

$$SnCl_2 + 2\,Cl = SnCl_4 + 116\ \text{kcal}.$$

Die Berechnung der Energie der Elementarprozesse gründet sich weiter auf folgendes:

1. Das vierte Cl in $SnCl_4$ muß fester gebunden sein als das dritte in $SnCl_3$, weil sonst $SnCl_4$ und $SnCl_2$ nicht nebeneinander bestehen könnten.

2. Das vierte Cl des $SnCl_4$ kann höchstens mit 93 kcal gebunden sein, da es sonst von Na im Gasraum nicht abgelöst werden kann ($Na + Cl = NaCl + 93$ kcal).

3. Aus dem Wellenlängenbereich der auftretenden Chemilumineszenz ist zu schließen, daß bei der lichterzeugenden Reaktion eine Energie von ungefähr 70 kcal frei wird.

Da bei der Reaktion

$$SnCl_4 + 2\,Na = SnCl_2 + 2\,NaCl$$

insgesamt 70 kcal frei werden, so bleibt nach dem oben Gesagten für die Wärmetönungen der Einzelreaktionen mit Na nur folgende Möglichkeit übrig:

$$SnCl_4 + Na = SnCl_3 + NaCl + 0\ \text{kcal},$$
$$SnCl_3 + Na = SnCl_2 + NaCl + 70\ \text{kcal}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$SnCl_3 + Cl = SnCl_4 + 93\ \text{kcal}$$

und

$$SnCl_2 + Cl = SnCl_3 + 23\ \text{kcal}.$$

Daher:

$$2\,SnCl_3 = SnCl_2 + SnCl_4 + 70\ \text{kcal}.$$

* Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

Um die Entstehung eines kontinuierlichen Spektrums zu erklären, müssen wir einen Elementarakt annehmen, bei dem die frei werdende Energie in der Hauptsache als Licht emittiert wird, dabei aber wechselnde Beträge davon von den Reaktionsprodukten als kinetische Energie mitgenommen werden. Es müßte also etwa

$$2\,SnCl_3 \longrightarrow \underset{\longleftarrow}{SnCl_2} + \underset{\longrightarrow}{SnCl_4} + h\nu,$$

oder

$$Na + SnCl_3 \longrightarrow \underset{\longleftarrow}{NaCl} + \underset{\longrightarrow}{SnCl_2} + h\nu$$

in einem Akt vor sich gehen, wobei die Pfeile die Mitnahme von kinetischer Energie bedeuten sollen.

Gegen die Annahme des letzteren Prozesses spricht der Umstand, daß man neben oder an Stelle des gewöhnlichen Bandenspektrums von $SnCl_4$ gelegentlich auch ein Spektrum beobachtet hat, das wahrscheinlich mit dem von uns gefundenen Kontinuum identisch ist. Reismann* findet bei Anregung von $SnCl_4$ im Geissler-Rohr neben Cl- und Sn-Linien ein Kontinuum von 580 bis 350 mμ, mit einem breiten Maximum zwischen 470 und 413 mμ. Auch Strutt** hat bei Anregung von $SnCl_4$ durch aktiven Stickstoff eine „kontinuierliche Bande" beobachtet, die möglicherweise dieselbe Erscheinung darstellt. Diese Beobachtungen sprechen sehr dafür, daß es sich bei uns um die Lumineszenz

$$2\,SnCl_3 \longrightarrow \underset{\longleftarrow}{SnCl_2} + \underset{\longrightarrow}{SnCl_4} + h\nu$$

handelt, da die andere Alternative ein Vorgang ist, bei dem das Alkalimetall eine spezifische Rolle spielt. Sollte sich bei der weiteren Untersuchung unsere obige Erklärung bestätigen, so liegt hier ein Fall von „primärer Chemilumineszenz" vor, im Gegensatz zu den bisher bekannten Lumineszenzen, bei denen die Anregung „sekundär" durch Stoß auf Atome erfolgt, die an der Reaktion unbeteiligt sind. Andernfalls müßte man annehmen, daß auch durch Stoß angeregte Moleküle (ohne zu zerfallen) ein kontinuierliches Spektrum emittieren können.

---

* Reismann, Z. f. wiss. Photogr. **13**, 282, 1914.

** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 219, 1911.

Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 7. Februar 1928.)

Es wird eine elementare Ableitung der Fermischen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen beim absoluten Nullpunkt angegeben, mit meiner früheren Abschätzung der Nullpunktsenergie verglichen und nach der Wellenmechanik als Superposition von Resonanzwellen mit der Amplitude 1 interpretiert. Eine Abschätzung der Streuung dieser „Kathodenwellen" infolge der durch die Wärmebewegung der Metallatome bedingten Dichteschwankungen, wobei diese Wellen als lange behandelt werden, führt zu einen mit der Erfahrung näherungsweise übereinstimmenden Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit der Metalle.

§ 1. Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen beim absoluten Nullpunkt. Ich habe 1924 eine Theorie der Metalle entwickelt*, deren Grundvorstellungen betreffs der Anzahl und der Nullpunktsenergie der freien Elektronen mit denjenigen übereinstimmen, die neuerdings von W. Pauli, E. Fermi und A. Sommerfeld** entwickelt worden sind. — Ich habe nämlich durch Betrachtung des Kondensationsprozesses eines Metalldampfes unter Heranziehung des Virialtheorems festgestellt, daß erstens die als „freie" bezeichneten Elektronen nichts anderes als die „Valenzelektronen" der Metallatome darstellen, so daß ihre Anzahl pro Atom mit der Valenz der letzteren zusammenfällt, und zweitens, daß die Nullpunktsenergie*** dieser Elektronen in einem festen Metall von derselben Größenordnung oder noch vielleicht etwas größer sein muß als die kinetische Energie ihrer Quantenbewegung in isolierten Atomen. Diese Nullpunktsenergie entspricht also einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 10^8 cm/sec.

Zu demselben — oder eher einem sehr ähnlichen — Ergebnis sind die oben erwähnten Forscher gelangt, indem sie die „Valenzelektronen" in einem festen Metall als ein sehr komprimiertes Gas auffaßten, das nicht der klassischen Maxwell-Boltzmannschen Statistik, sondern der neuen, auf dem Paulischen Prinzip gegründeten Fermischen Statistik unterliegt.

Angewandt auf ein ideales Gas besagt das Paulische Prinzip, daß in jeder elementaren Zelle des Phasenraumes $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ von dem

* ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

** E. Fermi, ebenda **36**, 910, 1926; W. Pauli, ebenda **41**, 87, 1927; A. Sommerfeld, Die Naturwissensch., S. 825, 1927.

*** Wir ziehen nur die kinetische Energie in Betracht.

Inhalt h^3 (Quantengewicht 1) zu gleicher Zeit nicht mehr als zwei Elektronen vorhanden sein können. Die beiden Elektronen müssen dabei ihre magnetischen Momente gegenseitig kompensieren, d. h. sozusagen ein magnetisches „Ehepaar" bilden. In einer anständigen Elektronengesellschaft können die einzelnen Phasenzellen neben solchen „Ehepaaren" auch "Junggesellen" enthalten, oder vollkommen leer sein.

Bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur vereinigen sich praktisch alle Elektronen zu Ehepaaren in den Phasenzellen mit der kleinstmöglichen Energie. Die vollständige Nullpunktsenergie einer solchen Elektronengesellschaft läßt sich ganz elementar bestimmen, und zwar in der folgenden Weise. Da die Gestalt der elementaren Phasenzellen willkürlich bleibt, so können wir jede Zelle als Kombination des ganzen verfügbaren Raumvolumens V (Volum des Gases)* und einer Kugelschale im Impulsraum ansehen, deren Radius p und Dicke Δp durch die Formel

$$4\pi p^2 \Delta p \,.\, V = h^3 \tag{1}$$

bestimmt werden müssen $\left(p = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}\right)$.

Der größte Wert von p für die energiereichste Phasenzelle sei $p_{\max}$. Durch Gleichsetzen der Anzahl aller Phasenzellen

$$Z = \frac{4\pi}{3} V \frac{p_{\max}^3}{h^3} \tag{1a}$$

mit der Anzahl der Elektronenpaare $\frac{1}{2} N$ erhalten wir

$$p_{\max} = h \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}, \tag{2}$$

wo $n = \frac{N}{V}$ die Konzentration des Elektronengases bedeutet. Die vollständige Nullpunktsenergie E_0 der N Elektronen läßt sich dann als die Summe $\sum_{p=0}^{p=p_{\max}} \frac{2}{2m} p^2$ für die $\frac{N}{2}$ Kugelschalen (1) bestimmen. Diese Summe kann man offenbar bei großen Werten von Z durch das Integral

$$\int_0^{p_{\max}} \frac{1}{m} p^2 \,.\, \frac{4\pi p^2 V}{h^3} \, dp = \frac{4\pi}{5} V \frac{p_{\max}^5}{m h^3}$$

ersetzen. Es wird folglich

$$E_0 = N \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{3}$$

* Die potentielle Energie setzen wir als konstant voraus.

Dies entspricht einer mittleren (quadratischen) Geschwindigkeit

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{Nm}} = \sqrt{\frac{3}{5}}\,\frac{h}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}, \tag{3a}$$

während die maximale Geschwindigkeit nach (2) gleich

$$v_{\max} = \frac{h}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} \tag{3b}$$

ist.

Das sind genau dieselben Formeln, die Pauli und Fermi* aus dem allgemeinen Verteilungsgesetz für den Grenzfall $T = 0$ erhalten.

Setzt man in (3a) oder (3b) $n \simeq 10^{23}$ — was ungefähr der Anzahl von Metallatomen pro Kubikzentimeter entspricht —, so ergibt sich $v_0 \simeq v \simeq 10^8$ cm/sec, in qualitativer Übereinstimmung mit dem von mir nach dem Virialsatz berechneten Werte. Es besteht aber zwischen den beiden Werten keine exakte quantitative Übereinstimmung. So hat man z. B. im Falle des Natriums, dessen Atomvolumen gleich 23,7 ist,

$$n = \frac{6 \cdot 10^{23}}{23{,}7} = 2{,}4 \cdot 10^{22}$$

und folglich nach (3a) $v_0 = 0{,}77 \cdot 10^8$, während unsere Abschätzung den zweimal größeren Wert $v_0 = 1{,}5 \cdot 10^8$ liefert**. Die Ursache dieser Diskrepanz liegt wahrscheinlich in dem angenäherten Charakter der Theorie des „Elektronengases". Es ist auch möglich, daß der Zuwachs an kinetischer Energie der Elektronen, welcher bei der Kondensation des Na-Dampfes stattfindet und welcher nach dem Virialsatz gleich der Kondensationswärme ist, nicht ausschließlich den „Valenzelektronen" zukommt, sondern auch den inneren Elektronen zugeteilt wird. Es erscheint aber sehr zweifelhaft, daß die mittlere kinetische Energie der Valenzelektronen im festen Metall dreimal kleiner als ihre mittlere Energie in isolierten Dampfatomen sein könnte, wie es die Formel (3a) verlangt.

§ 2. Wellenmechanische Deutung der vorhergehenden Resultate. Nach dem Grundprinzip der Wellenmechanik sind Kathodenstrahlen von einer bestimmten Geschwindigkeit $v = \frac{p}{m}$ als „Kathodenwellen" (oder „Phasenwellen" nach L. de Broglie) von der Länge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{4}$$

* Bei Fermi steht 4π statt 8π, da er das Paulische Prinzip nicht auf die Elektronenpaare, sondern auf die einzelnen Elektronen angewandt hat.

** Es sei daran erinnert, daß das Ionisationspotential von Na-Dampf gleich 5,5 Volt und die Sublimationswärme 26 cal/Mol = 1,1 Volt ist. Man muß folglich haben: $\frac{1}{2} n v_0^2 = 6{,}6\, e/300$ (vgl. meine zitierte Arbeit).

aufzufassen. Diese Kathodenwellen pflanzen sich in einem gegebenen äußeren Kraftfeld in derselben Weise wie die gewöhnlichen Lichtwellen in einem unhomogenen Medium fort, wobei die Wellenlänge als Funktion der Koordinaten durch die Gleichung (4) in Verknüpfung mit der Energiegleichung $\frac{1}{2} m v^2 + U(x, y, z) = W = \text{const}$, d. h. $p = \sqrt{2m(W - U)}$ bestimmt werden muß (U ist die potentielle Energie eines Elektrons im betreffenden Punkt).

Drückt man p_{max} in der Formel (2) durch die entsprechende kleinste Wellenlänge λ_{min} nach (4) aus, so erhält man die Beziehung

$$\lambda_{min} = \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3n}}, \tag{5}$$

welche besagt, daß die kürzesten Kathodenwellen, die sich in einem Metall beim absoluten Nullpunkt fortpflanzen, eine Länge von derselben Größenordnung haben wie der mittlere Abstand zwischen den nächsten Valenzelektronen oder Atomen, da es für jedes Atom etwa ein solches Elektron gibt.

Durch Anwendung der Beziehung (4) auf die Bewegung eines Valenzelektrons in einem isolierten Atom erhalten wir andererseits im einfachsten Falle einer Kreisbahn vom Radius r mit der Quantenzahl k:

$$\text{Impulsmoment } r m v = \frac{r h}{\lambda'} = k \frac{h}{2\pi},$$

d. h. $k\lambda' = 2\pi r$*. Dies zeigt, daß dabei die Wellenlänge von derselben Größenordnung wie die Bahndimensionen ist. Da andererseits in einem festen Körper die Atomabstände mit den Bahndimensionen der äußeren Elektronen ungefähr übereinstimmen, so muß dieselbe Übereinstimmung zwischen den Wellenlängen λ_{min} $\left(\text{oder } \lambda_0 = \frac{h}{m v_0}\right)$ und λ' stattfinden. Dadurch wird eine sehr anschauliche Erklärung der oben erwähnten Übereinstimmung zwischen der Nullpunktsenergie der Elektronen in einem festen Metall und ihrer mittleren kinetischen Energie in den isolierten Metallatomen herbeigeführt.

Die Relation (4) erlaubt, jeder Phasenzelle (oder dem entsprechenden Elektronenpaar) eine Kathodenwelle (oder vielmehr Wellenzug) von bestimmter Länge und willkürlicher Fortpflanzungsrichtung zuzuordnen. Es ergibt sich dabei nach (1), daß die Anzahl solcher Wellen, deren Längen in einem ganz beliebigen (kleinen) Intervall $d\lambda$ liegen, gleich

$$dZ = 4\pi V \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) \tag{6}$$

* L. de Broglie, Ann. de phys. **3**, 65, 1925.

ist. Durch dieselbe Formel drückt sich bekanntlich die Anzahl der „freien elektromagnetischen Schwingungen" von einer bestimmten Polarisationsart aus, die innerhalb einer mit vollkommen spiegelnden Wänden versehenen Hülle von dem Volumen V in der Gestalt von „Resonanzwellen" stattfinden können. In dem einfachsten Falle eines rechtwinkligen Kastens sind die Längen und Fortpflanzungsrichtungen dieser Wellen durch die Bedingung festgelegt, daß sie die Kanten des Kastens (a, b, c) in gleichen Strecken schneiden. Was speziell die Wellenlängen anbetrifft, so sind sie durch die Formel

$$\frac{2}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{k_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{k_3}{c}\right)^2} \tag{6a}$$

bestimmt, wo k_1, k_2, k_3 ganze Zahlen bedeuten.

Ersetzt man folglich die einzelnen im Metall frei beweglichen Elektronen oder „Kathodenstrahlen" durch die entsprechenden Kathodenwellen, so erhält die Pauli-Fermische Geschwindigkeitsverteilung beim absoluten Nullpunkt eine außerordentlich einfache physikalische Bedeutung, und zwar bedeutet sie, daß die Elektronenbewegung durch die Fortpflanzung eines Systems von N Kathodenwellen darzustellen ist, die nach Richtung und Länge mit den N ersten (längstwelligen) elektromagnetischen Eigenschwingungen eines Hohlraumes (von derselben Gestalt wie der betrachtete Metallkörper) übereinstimmen. Es entsprechen dabei den senkrecht zueinander polarisierten Lichtwellen solche Kathodenwellen (derselben Länge und Richtung), die den beiden Elektronen eines „magnetischen Ehepaares" zugehören. — Die Amplitude aller dieser elementaren Kathodenwellen (oder „partiellen Phasenschwingungen") muß dabei denselben Wert (= 1) haben. Denn deren Amplitude, oder genauer ihr Quadrat, stellt nichts anderes dar als die „Intensität" der den betreffenden Wellen zugehörigen „Kathodenstrahlen", d. h. die Anzahl der sie bildenden Elektronen.

Die angeführten Resultate lassen sich leicht auf den Fall höherer Temperaturen ausdehnen. Vom korpuskularen Standpunkte aus hat man dabei mit den verschiedenen Verteilungen der N betrachteten Elektronen nicht nur in den ersten $\frac{1}{2}N$ Kugelschalen (1) des Impulsraumes, sondern auch in den äußeren Kugelschalen, d. h. im ganzen Impulsraum, zu rechnen. Es müssen dabei mehr oder minder zahlreiche „Scheidungen" der „Ehepaare" stattfinden und manche energieärmere Phasenzellen durch einzelne Elektronen besetzt oder sogar vollkommen leer bleiben. Die Verschiebung der Elektronen mit wachsender Temperatur nach den höheren (energie-

reicheren) Phasenzellen hat eine Vergrößerung ihrer Gesamtenergie E über das kleinstmögliche Niveau E_0 des „idealen" Nullpunktszustandes zur Folge. Es kommt dabei jeder mit dem Paulischen Prinzip verträglichen Verteilung eine Wahrscheinlichkeit $W = e^{-\frac{E-E_0}{kT}}$ zu. Mittels dieses (Boltzmannschen) Wahrscheinlichkeitsansatzes kann man leicht die mittlere (oder wahrscheinlichste) Verteilung der Elektronen über die verschiedenen Energieniveaus (Phasenzellen) im Einklang mit Pauli und Fermi bestimmen.

Vom wellenmechanischen Standpunkt aus erhält man bei $T > 0$ eine Anzahl N von Kathodenwellen der Amplitude 1 (wie bei $T = 0$), deren Längen teilweise außerhalb der durch (5) definierten Schranke liegen und prinzipiell beliebig kleine Werte annehmen können. In dem Falle eines rechtwinkligen Metallstückes findet man also bei $T > 0$ Phasenwellen, die beliebig hohen Resonanz- bzw. Obertonzahlen k_1, k_2, k_3 entsprechen.

§ 3. Die Streuung der Kathodenwellen. Solange die Temperatur nicht zu hoch ist, bleibt die dadurch bedingte Energievermehrung $E - E_0$ ebenso wie die Änderung der bei $T = 0$ geltenden Geschwindigkeits- oder Wellenlängenverteilung unbeträchtlich. Die Erhöhung der Temperatur hat aber eine andere Erscheinung zur Folge, welche durch die Wärmebewegung der Metallatome (oder Ionen) bedingt wird und als die Streuung der Kathodenwellen bezeichnet werden darf*.

In dem Falle langer Kathodenwellen, d. h. solcher, deren Länge groß gegenüber den Atomabständen ist, muß diese Streuung vollkommen analog mit dem entsprechenden „Tyndallschen" Effekt für gewöhnliche Lichtwellen in durchsichtigen Körpern sein. Infolge der durch die Wärmebewegung bedingten Dichteschwankungen erhalten diese Körper eine virtuelle Inhomogenität, die als „Trübung" bezeichnet wird und die sich beim Durchgang eines Lichtstrahls einerseits durch die diffuse Streustrahlung und andererseits durch die entsprechende „scheinbare Absorption" oder „Extinktion" des primären Strahles äußert. Bezeichnet man den Extinktionskoeffizienten mit μ, so ergibt sich für die Intensität J dieses Strahles als Funktion des Abstandes x in der Fortpflanzungsrichtung die Formel

$$J = J_0 e^{-\mu x}. \tag{7}$$

* Diese Erscheinung habe ich zuerst in meiner Abhandlung über die Elektronentheorie der Metalle in den Vorträgen des Internationalen Physikerkongresses zu Como in Verknüpfung mit der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle diskutiert (vgl. unten).

Es ist natürlich anzunehmen, daß eine ähnliche Extinktion der sich in einem Metall fortpflanzenden Kathodenwellen oberhalb des absoluten Nullpunktes stattfinden muß, wobei der Koeffizient μ in einer bestimmten Weise von der Wellenlänge und der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit läßt sich näherungsweise folgendermaßen bestimmen.

Es sei μ_1 diejenige „Energie“ (Anzahl Elektronen), welche bei der Fortpflanzung eines primären Wellenzuges mit der „Energieströmung“ 1 (pro Flächen- und Zeiteinheit) von einem Atom nach allen Seiten gestreut wird. Es bedeute ferner n_a die mittlere Anzahl der Metallatome in der Volumeneinheit und $\overline{(\Delta n_a)^2}$ das entsprechende mittlere Schwankungsquadrat. Dann gilt in dem Falle langer Kathodenwellen

$$\mu = \mu_1 \sum \overline{(\Delta n_a)^2} \cdot V \qquad \left(\sum V = 1\right) \tag{8}$$

ebenso wie für gewöhnliches Licht*, während für kurze Kathodenwellen, deren Längen von derselben Größenordnung oder noch kleiner als die Atomabstände sind, die der Streuung von Röntgenstrahlen entsprechende Beziehung

$$\mu = \mu_1 n_a \tag{8a}$$

zu erwarten ist. Es sei bemerkt, daß die letzte Formel nur für mittlere und hohe Temperaturen gültig sein kann. Bei tiefen Temperaturen bekommt man für Röntgenstrahlen viel kompliziertere Verhältnisse, die wir hier nicht näher betrachten werden**. Wir möchten nur bemerken, daß auch in diesem Falle die Streuung beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Für den Fall langer Kathodenwellen folgt dies unmittelbar aus der Formel (8), denn es verschwinden bei tiefen Temperaturen die durch die Wärmebewegung bedingten und durch den Faktor $\overline{(\Delta n_a)^2}$ dargestellten Konzentrationsschwankungen der Metallatome. Was den Koeffizienten μ_1 anbelangt, so ist er von der Temperatur unabhängig und hängt ausschließlich von der Struktur der betreffenden Atome (oder Ionen) und von der Länge der Kathodenwellen, d. h. von der Geschwindigkeit der entsprechenden Elektronen, ab. Für solche Wellen, deren Länge größer als der Bohrsche Radius der äußeren Elektronenschale (a) ist, kann man ohne merkliche Fehler μ_1 mit dem üblichen „geometrischen“ Atomquerschnitt identifizieren, d. h.

$$\mu_1 = \pi a^2 \tag{9}$$

---

* Es bedeutet hier Δn_a die Konzentrationsschwankung in einem Volumenelement V.

** Vgl. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 557, 1917. Siehe auch meine Abhandlung in den Vorträgen des Kongresses zu Como.

setzen *. Die Tatsache, daß μ_1 die Bedeutung des effektiven Atomquerschnitts hat, läßt sich am einfachsten erkennen, wenn man von der Wellenvorstellung zur üblichen Strahlenvorstellung übergeht und die Beziehung (7) in diesem Sinne interpretiert. Es bedeutet dabei J die Anzahl der Elektronen, welche pro Flächen- und Zeiteinheit in der x-Richtung durchgehen, und μ den reziproken Wert der mittleren freien Weglänge l. Die letztere wird gewöhnlich durch die Formel

$$l = \frac{1}{\pi a_1^2 n_a} \tag{10}$$

bestimmt, wo a_1 der effektive Querschnittsradius eines Atoms ist. Setzt man nun

$$l = \frac{1}{\mu}, \tag{11}$$

so ergibt sich nach (10) und (8a) $\mu_1 = \pi a^2$, d. h. $a = a_1$. Wir haben die Formel (10) mit (8a) und nicht mit (8) verglichen, weil (8a) einer vollkommen inkohärenten Streuung der primären Kathodenwellen durch die verschiedenen Atome entspricht. Nur unter dieser Bedingung (Inkohärenz der gestreuten elementaren Kathodenwellen) erhält man den echten Querschnittsradius eines einzigen Atoms. Vergleicht man dagegen die Formel (10) mit (8), so wird

$$a_1^2 = a^2 \frac{\sum \overline{(\Delta n_a)^2} \cdot V}{n_a}. \tag{12}$$

Man bekommt also in diesem Falle (für feste und flüssige Metalle) einen scheinbaren Querschnitt der Atome, welcher viel kleiner ist als der wirkliche. Für gewöhnliche Temperaturen, d. h. im Gültigkeitsbereich des Dulong-Petitschen Gesetzes, hat man z. B.

$$\frac{\sum \overline{(\Delta n_a)^2} V_0}{n_a^2} = \frac{kT}{\varkappa}, \tag{13}$$

---

* Wir beschränken uns selbstverständlich auf elastische Zusammenstöße; unelastische Stöße der freien Elektronen eines Metalls mit seinen Atomen oder Ionen sind ausgeschlossen. — Im Falle von Wasserstoffatomen erhält Born (Gött. Nachr. 1926, S. 158) $\mu_1 \equiv \Phi_r \sim \pi (2a)^2$, wo a den Bohrschen Radius der ersten Quantenbahn bedeutet. In meiner Como-Abhandlung (§ 5) habe ich für μ_1 den Ausdruck $\mu_1 = 4\pi \left(\frac{\varepsilon^2}{m c^2}\right)^2 \frac{4 k^4 a^4}{1 + 4 k^4 a^4}$ abgeleitet, wo $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist. Im Falle langer Wellen reduziert sich dieser Ausdruck, wegen $m c = \frac{h}{\lambda}$, auf $8 (2\pi)^5 \frac{\varepsilon^4 m^2 a^4}{h^4}$, wird also von λ tatsächlich unabhängig. Bei $a \sim 10^{-8}$ ergibt sich daraus ein Wert von derselben Größenordnung wie (9).

wo $\varkappa$ den Kompressibilitätsmodul des betreffenden Metalls bedeutet* und folglich

$$\left(\frac{a_1}{a}\right)^2 = \frac{n_a k T}{\varkappa}. \tag{13a}$$

Dies gibt in dem Falle des Natriums bei $T = 300$ ($n_a \simeq 2{,}5 \cdot 10^{22}$, $\varkappa = 6{,}5 \cdot 10^{10}$)

$$\left(\frac{a_1}{a}\right)^2 \simeq 1{,}5 \cdot 10^{-2},$$

also einen ungefähr zehnmal kleineren Wert für den scheinbaren Querschnittsradius im Vergleich mit dem „wirklichen".

Es sei bemerkt, daß man diesen scheinbaren Radius als die Amplitude der Wärmeschwingungen auffassen kann, die von dem Atommittelpunkt ausgeführt werden. Es stellt in der Tat der Ausdruck $\frac{\varkappa a_1^2}{n_a a^2}$ näherungsweise die mittlere potentielle Energie eines um seine Gleichgewichtslage schwingenden Atoms dar; durch Gleichsetzen dieser Energie mit kT erhalten wir die Formel (13). Für tiefere Temperaturen ist der klassische Wert der Schwingungsenergie durch den quantentheoretischen — Einsteinschen oder Debyeschen — W zu ersetzen. Man würde dann nach der Formel (10)

$$l = \frac{\text{const}}{W} \tag{14}$$

bekommen. Der Vergleich dieser Formel mit der Formel

$$l = \frac{\varkappa}{\pi a^2 n_a^2 k T}, \tag{14a}$$

---

* Diese Formel ergibt sich in der folgenden Weise: Das Volumen, welches von einer bestimmten Anzahl Atomen eingenommen wird, sei V und sein Mittelwert V_0. Die Wahrscheinlichkeit einer im Bereich dV liegenden Schwankung ist proportional $e^{-\frac{\Delta U}{kT}} dV$, wo $U = \frac{1}{2} \varkappa \frac{(V - V_0)^2}{V_0}$ die entsprechende elastische Energie bezeichnet. Das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\Delta V)^2}$ drückt sich folglich durch die Formel $\int_{-\infty}^{+\infty} (V - V_0)^2 e^{-\frac{\Delta U}{kT}} dV : \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\Delta U}{kT}} dV = \frac{V_0 kT}{\varkappa}$ aus. Da andererseits $n_a V = N_a = \text{const}$ ist, so erhält man $\frac{\Delta n_a}{n_a} = -\frac{\Delta V}{V_0}$, d. h. $\frac{\overline{(\Delta n_a)^2} V_0}{n_a} = n_a \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V_0} = \frac{n_a kT}{\varkappa}$.

die sich nach (10) und (13a) für höhere Temperaturen ergibt, wobei der Wärmeinhalt des Metalls pro Volumeneinheit W gleich $3 n_a k T$ wird, liefert für die obige Konstante den Wert

$$\text{const} = \frac{3\varkappa}{\pi a^2 n_a}. \tag{14b}$$

Diese Resultate sind selbstverständlich sehr approximativ. Wir wollen aber hier auf eine genauere Theorie nicht eingehen *.

§ 4. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Das Hauptergebnis der vorhergehenden Überlegungen liegt in dem Umstand, daß man nach der Wellenmechanik für die Bewegung der freien Elektronen in einem Metallkörper, und insbesondere für ihre Abhängigkeit von der Temperatur, ein Bild ganz anderer Art erhält als nach der klassischen oder Bohrschen korpuskularen Mechanik. Der Unterschied ist besonders frappant in dem Falle, daß man die den freien Elektronen entsprechenden Kathodenwellen als lang gegenüber den Atomabständen behandelt. Diese Behandlungsweise läßt sich prinzipiell kaum — oder jedenfalls nicht streng — rechtfertigen, denn die mittlere Länge der erwähnten Kathodenwellen ist, wie in § 2 gezeigt wurde, gerade von derselben Größenordnung wie die Atomabstände. Man hat z. B. im Falle des Natriums nach der Formel (5) $\left(\text{bei } n = n_a = \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{23{,}7}\right) \lambda_{\min} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ und $\lambda_0 = \frac{h}{m v_0} \simeq 7{,}3 \cdot 10^{-8}$. Der letztere Mittelwert ist etwas willkürlich definiert. Es scheint aber erlaubt zu behaupten, daß der Mehrzahl der Elektronen nach der Fermischen Statistik Wellenlängen von der Größenordnung einiger Ångström-Einheiten entsprechen. Nach unserer Abschätzung (siehe § 1) muß diese mittlere Wellenlänge noch etwa auf die Hälfte vermindert werden. Man sieht also, daß die Kathodenwellen, welche die Elektronenbewegung in Metallen darstellen, hinsichtlich ihrer Länge nicht mit den gewöhnlichen Lichtwellen, sondern eher mit ziemlich weichen Röntgenwellen zu vergleichen sind.

Wie sollen also die Kathodenwellen hinsichtlich ihrer Streuung behandelt werden — wie lange oder wie kurze Wellen?

---

* Es folgt aus der dargelegten Theorie, daß die Metalle (falls sie vollkommen rein sind, vgl. unten) bei sehr tiefen Temperaturen für langsame Kathodenstrahlen äußeren Ursprungs ganz durchsichtig werden müssen. Es wäre interessant, diesen dem Ramsauerschen analogen Effekt direkt beobachten zu können. Es ist dabei selbstverständlich die Reflexion der einfallenden und der austretenden Kathodenstrahlen zu berücksichtigen.

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns derjenigen Erscheinung zuwenden, wo die Streuung der Kathodenwellen sich unmittelbar äußert, d. h. der Erscheinung des elektrischen Widerstandes der Metalle*.

In meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand** habe ich für das spezifische Leitvermögen eines Metalls den folgenden Ausdruck gefunden:

$$\sigma = \frac{n e^2 D}{kT} . \tag{15}$$

Es bedeutet hier D den Diffusionskoeffizienten der Elektronen, welcher nach der Formel

$$D = \frac{1}{3} \frac{l^2}{\tau} \tag{15a}$$

oder, mit der Bezeichnung $v' = \frac{l}{\tau}$,

$$D = \tfrac{1}{3} l v' \tag{15b}$$

definiert werden kann. Die letztere Formel fällt mit der üblichen gaskinetischen Formel zusammen, wenn man sich vorstellt, daß die Elektronen sich zwischen zwei Zusammenstößen geradlinig mit der Geschwindigkeit v' bewegen. Ich stellte mir dagegen vor, daß jedes Elektron nach einer oder höchstens mehreren Umläufen um dasselbe Atom zu einem nächsten übergeht; die Geschwindigkeit v' mußte folglich im allgemeinen etwas kleiner als die wahre (mittlere) Geschwindigkeit der gestörten „Kometenbewegung" der Elektronen sein. Die „elementare Verschiebung" l wurde definiert als der kleinste geradlinige Abstand zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkt eines „quantisierten Bahnstückes", so daß die Richtungen von zwei nachfolgenden elementaren Verschiebungen nur nach Zufallsgesetzen miteinander verknüpft sein sollten. Was ihre Länge anbetrifft, so habe ich angenommen, daß sie bei den gewöhnlichen Temperaturen ihren kleinstmöglichen Wert, der gleich dem Abstand zwischen zwei Nachbaratomen ist, erreicht hat; bei Erniedrigung der Temperatur sollten sich die ungestörten Quantenbahnen immer weiter und weiter im Metall fortsetzen, um bei $T = 0$ unendlich zu werden.

---

* Diese Auffassung des Metallwiderstandes, die ich in meinem Como-Vortrag entwickelt habe (und die unabhängig von A. Sommerfeld ausgesprochen wurde), ist prinzipiell nicht neu. Sie entspricht der bekannten Debyeschen Theorie des Wärmewiderstandes dielektrischer Kristalle, welcher durch die Streuung der akustischen Wellen bedingt wird.

** ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

Das explizite Auftreten der Temperatur in der Formel (15) wurde durch Anwendung der Einsteinschen Relation $Df = kT$ zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Reibungskoeffizienten f erreicht. Ich habe mir später überlegt*, daß diese Relation sich unmittelbar aus dem folgenden Wahrscheinlichkeitsansatz ergibt: Bei der Anwesenheit eines äußeren Kraftfeldes sind die elementaren Verschiebungen von derselben Länge (z. B. zwischen den nächsten Atomen) und verschiedener Richtung nicht mehr gleich wahrscheinlich; ihre Wahrscheinlichkeiten sind proportional dem Boltzmannschen Faktor $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, wo ΔU die entsprechende Energiezunahme bedeutet. Setzt man nämlich für die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit des Elektrons in die Kraftrichtung

$$\bar{v} = \frac{eE}{f} = \sum_i \frac{l\cos\Theta_i}{\tau} \frac{e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}}{\sum_k e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}}}, \tag{16}$$

so wird mit $\Delta U_i = -eEl\cdot\cos\Theta_i$ und $e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \sim 1 - \frac{\Delta U_i}{kT}$:

$$\frac{eE}{f} \sim \frac{1}{3}\frac{l^2 eE}{\tau kT}, \tag{16a}$$

d. h. $fD = kT$.

Es blieb in der erwähnten Theorie eine fundamentale Schwierigkeit, betreffend die Koordination in der Bewegung der verschiedenen Elektronen, bestehen. Ich glaubte, daß man diese Koordination in erster Näherung außer acht lassen dürfte, ebenso wie die Koordination zwischen den Wärmeschwingungen der verschiedenen Atome in der Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme, und ich äußerte die Hoffnung, daß es gelingen wird, sie durch Einführung gewisser „Wellen" zu charakterisieren, die den akustischen Wellen in der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärmen entsprechen sollten.

Nun sind diese „Elektronenwellen" tatsächlich gefunden, und zwar in der Gestalt von „Kathodenwellen", die wir oben betrachtet haben. Dabei ist das Problem des elektrischen Widerstandes der Metalle auf die Streuung dieser Wellen zurückgeführt, und zwar in derselben Weise, wie dies von Debye für das Problem der Wärmeleitfähigkeit oder vielmehr des Wärmewiderstandes von dielektrischen Körpern geschehen ist. Um den „wellentheoretischen" Wert des elektrischen Widerstandes $\varrho = \frac{1}{\sigma}$

* Vgl. meinen Como-Vortrag, § 2.

zu finden, müssen wir nämlich in die Formeln (15) den in dem vorigen Paragraphen berechneten Wert der „mittleren freien Weglänge“ $l = \frac{1}{\mu}$ einsetzen.

Um eine Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, muß man nicht die Formel (8), sondern gerade die den „röntgenähnlichen“ Kathodenwellen entsprechende Formel (8a) benutzen, die im mittleren Temperaturgebiet einen konstanten Wert für l ($\simeq 10^{-8}$ im Einklang mit der früheren Bestimmung) liefert, und folglich nach (15) einen der absoluten Temperatur proportionalen Wert von ϱ. Aus der Formel (8) würde sich dagegen nach (15) $\varrho \backsim T^2$ ergeben.

Nun hat Sommerfeld aus dem Fermischen Verteilungsgesetz für die Leitfähigkeit eines Metalls den Ausdruck

$$\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 l}{h}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3} \tag{17}$$

abgeleitet*. Ersetzt man hier 4π durch 8π und $\frac{4\pi}{3}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{2/3}$ durch $\frac{8\pi}{3}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} = n\left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/3} = n\sqrt{\frac{3}{5}}\frac{h}{m v_0}$ nach (3a), so wird:

$$\sigma = \sqrt{\frac{3}{5}}\frac{n e^2 l}{m v_0}. \tag{17a}$$

Diese Formel läßt sich ganz elementar ableiten, wenn man die zusätzliche Geschwindigkeit $\bar{v}$ nicht durch den Ansatz (16) definiert, sondern, ebenso wie in der Drudeschen Theorie, gleich der mittleren Geschwindigkeit $\frac{1}{2}\frac{eE}{m}\cdot\frac{l}{v_0}$ setzt, die das Elektron zwischen zwei nachfolgenden Zusammenstößen erleidet.

In der Formel (17a) tritt die Temperatur nicht explizite auf. Sie läßt sich aber sehr leicht — und zwar in einer mit der Erfahrung übereinstimmenden Weise — einführen, falls man die mittlere freie Weglänge $l = \frac{1}{\mu}$ wellenmechanisch nach der Formel (8) oder (14a) bestimmt, d. h. die die Elektronen vertretenden Wellen als genügend lang behandelt. Auch der absolute Wert der Leitfähigkeit ergibt sich von der richtigen Größenordnung. Es wird z. B. im Falle des Natriums bei $T = 300$ $l \backsim 10^{-6}$ (statt $l \simeq 10^{-8}$) und $\sigma \simeq 5{,}6 \cdot 10^{16}$ [statt $\sigma = 12 \cdot 10^{16}$ nach (15)].

* Die Naturwissensch. **15**, 827, 1927.

Die am Anfang dieses Paragraphen gestellte Frage, ob die Kathodenwellen in Metallen als „lang" oder als „kurz" zu behandeln sind, reduziert sich also auf die Frage, ob meine alte Formel (15) oder die noch ältere Drudesche Formel, die von der Sommerfeldschen Formel (17a) sich nur durch einen unwesentlichen Zahlenkoeffizienten unterscheidet, die richtige ist.

§ 5. Schlußbemerkungen. In meiner früheren Arbeit über die Wellenmechanik des Metallwiderstandes, die noch vor dem Erscheinen der Sommerfeldschen geschrieben worden ist, habe ich die Kathodenwellen als kurz und meine Formel (15) als richtig betrachtet. Seitdem bin ich aber allmählich zu der Überzeugung gekommen, daß die obige Alternative zugunsten der Sommerfeldschen Formel und folglich zugunsten der Auffassung der langen Kathodenwellen gelöst werden muß*.

Ich möchte hier die wichtigsten Gründe dafür anführen.

1. Wenn ein Metall durch irgend eine Beimischung (in sehr kleiner Menge) verunreinigt wird, muß der Streuungskoeffizient der Kathodenwellen immer zunehmen. Denn die fremden Atome müssen wegen ihrer unregelmäßigen Verteilung im Raume (und vielleicht auch wegen der dadurch bedingten Störung der Gitterstruktur) als eine künstliche Trübung des (schon „natürlich trüben") Metallmediums wirken, und zwar in einer von der Wärmebewegung unabhängigen Weise. Daraus folgt, daß in verunreinigten Metallen der Extinktionskoeffizient μ um ein positives, von der Temperatur unabhängiges Zusatzglied vermehrt wird.

Dementsprechend muß das Metall nach der Formel (17a) einen von der Temperatur unabhängigen Zusatzwiderstand erhalten — was bekanntlich mit der sehr gut bewährten Mathiessenschen Regel im Einklang ist. Dagegen sollte dieser Zusatzwiderstand nach meiner Formel (15) der absoluten Temperatur streng proportional sein.

2. Die Abhängigkeit des Widerstandes vollkommen reiner Metalle von der der Temperatur scheint durch die Formel (9) oder (14) im Gebiete tiefer Temperaturen viel besser dargestellt zu werden als durch diejenige Formel, welche die Streuung von kurzen Wellen (z. B. von Röntgenwellen) in diesem Gebiete darstellen sollte (soweit eine solche

* Ganz ebenso wie dies von Debye in seiner Theorie des Wärmewiderstandes dielektrischer Körper hinsichtlich der akustischen Wellen ausgeführt wurde. Es sei bemerkt, daß in der Debyeschen Theorie ein Widerspruch gegen das Superpositionsprinzip dieser Wellen steckte.

Formel sich überhaupt ableiten läßt)*. Es sei bemerkt, daß man nach Grüneisen die Energie W in (14) durch den Ausdruck $\frac{dW}{dT} \cdot T = c \cdot T$ ersetzen müßte, um eine exaktere Übereinstimmung mit der Erfahrung zu gewinnen. Es scheint nicht unmöglich zu sein die oben skizzierte Theorie der Streuung langer Wellen in dieser Hinsicht zu verbessern**.

Ich möchte noch einen Umstand erwähnen: nämlich die plötzliche Vermehrung des Widerstandes eines Metalls beim Schmelzen. Eine qualitative Erklärung dieser Erscheinung auf Grund der wellenmechanischen Theorie ist für die beiden Varianten (lange bzw. kurze Kathodenwellen) möglich. Es scheint aber, daß die quantitative Berechnung des Sprunges von μ beim Schmelzen sich nur aus der „langwelligen" Variante als möglich ergeben wird. Es gibt leider in der Literatur fast keine Daten über die Änderung des Kompressibilitätsmoduls von Metallen beim Schmelzen. Nach den Formeln (14a) und (17a) sollte man erwarten, daß die elektrische Leitfähigkeit sich in demselben Verhältnis wie der Kompressibilitätsmodul ändert. Im Falle des Cadmiums scheint diese Beziehung näherungsweise bestätigt zu sein.

Es gibt noch andere Gründe empirischer Natur zugunsten dieser Variante — und folglich zugunsten der Formel (17a) gegenüber (15) —, die ich nicht erwähnen werde. Was die rein theoretische, prinzipielle Seite der Frage anbetrifft, so ist folgendes zu bemerken.

Im Falle der klassischen Gasstatistik würde meine Formel (15) mit der Drudeschen oder Lorentzschen vollkommen äquivalent sein. Diese Äquivalenz ist eine unmittelbare Folge der inneren Verknüpfung zwischen dem Maxwellschen Gesetz für die Geschwindigkeitsverteilung und dem Boltzmannschen Gesetz für die Verteilung der betreffenden Teilchen in einem äußeren Kraftfelde. Ersetzt man nun die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung durch die Fermische, so muß man

* Denn eine ebene Welle stellt keine exakte Lösung der Wellengleichung dar, falls die Wellenlänge von derselben Größenordnung ist wie die Atomabstände. Sie ist in diesem Falle durch ein System von Wellen zu ersetzen, das durch eine Hauptwelle und die Laueschen Interferenzwellen gebildet ist; beim absoluten Nullpunkt pflanzt sich das ganze System ohne irgendwelche Streuung fort.

** Es sind für mich von Herrn Dr. N. Mirolubow einige Rechnungen ausgeführt worden unter Zugrundelegung der bekannten Brillouinschen Theorie der Streuung der Lichtwellen und unter Berücksichtigung der Wellenlängenverteilung nach der Formel (6). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind aber nicht ganz befriedigend; es ergibt sich z. B., daß bei tiefen Temperaturen der Widerstand ϱ der dritten Potenz von T proportional ist, während nach der Grüneisenschen Formel $\varrho \backsim T^4$ sein muß.

gleichzeitig die Boltzmannsche Verteilung durch ein neues, dem Fermischen entsprechendes Verteilungsgesetz (vom Typus $\frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{L+U}{kT}} + 1}$, wo L die kinetische und U die potentielle Energie bedeutet) ersetzen und die auf dem Boltzmannschen Gesetz gegründete Einsteinsche Beziehung $Df = kT$ aufgeben (bei tiefen Temperaturen muß kT etwa durch $\frac{1}{3} m v_0^2$ ersetzt werden).

Es muß ferner zugegeben werden, daß der Begriff eines Elektronengases, dessen Teilchen sich zwischen den „Zusammenstößen" mit den Atomen geradlinig und gleichförmig bewegen, dem Bilde der Fortpflanzung ebener Kathodenwellen in einem trüben Medium viel besser angepaßt zu sein scheint als dasjenige Bild der gestörten Kometenbahnen, welches meiner früheren Theorie zugrunde lag. Doch stellt die Theorie des Elektronengases sicher nur eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit dar. Wir haben dies in § 1 bei der Abschätzung der Nullpunktsenergie der Elektronen schon erwähnt. Es scheint mir ebenfalls unmöglich, den großen Einfluß eines Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand einiger Metalle (z. B. Wismuth) und die damit verknüpfte Erscheinung des anomal großen Diamagnetismus, sowie die Erscheinung der Supraleitfähigkeit auf Grund der einfachen Elektronengastheorie zu erklären.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninstitut, 3. Februar 1928.

Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung.

Von **W. Heitler** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Januar 1928.)

Die Gruppentheorie wird benutzt, um die Störungsenergie zwischen zwei Atomen A und B mit je n Leuchtelektronen zu berechnen. Wenn beide Atome A und B im Zustand höchster Multiplizität waren (nämlich der $n+1$-fachen), sind unter ihren verschiedenen Wechselwirkungsenergien stets mindestens eine — manchmal mehrere —, welche eine Anziehung zwischen A und B, d. h. Molekülbildung bedeuten. Es ergeben sich auf diese Weise die wichtigsten homöopolaren Moleküle der Chemie. Beispiel N_2-Molekül.

Einleitung. 1. In einer Arbeit von F. London und dem Verfasser* (wir werden sie künftig mit I zitieren) wurde die Wasserstoffbindung eingehend untersucht. Das Ergebnis war, daß man zu dem Grundzustand des H_2-Moleküls gelangt, indem man zwei unangeregte H-Atome adiabatisch aus dem Unendlichen nähert und in Wechselwirkung bringt. Betrachtet man die beiden Atome, deren Kerne in einem festen Abstand R gehalten sind, als Ausgangspunkt einer Störungsrechnung, so kann man ihre Wechselwirkungsenergie als Funktion von R berechnen**.

Die Entartung, die durch die Austauschmöglichkeiten der Elektronen bedingt wird, führt zu zweierlei Wechselwirkungsenergien in jeder endlichen Entfernung. Die erste Näherung des Störungsverfahrens liefert für sie in der Hauptsache folgendes [I, Formel (10)]:

$$E_\alpha = E_{11}(R) + E_{12}(R),$$
$$E_\beta = E_{11}(R) - E_{12}(R).$$

$E_{11}(R)$ ist die Coulombsche Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungsverteilung, $E_{12}(R)$ wird als das h-fache der Austauschfrequenz der beiden Elektronen gedeutet. Das Vorzeichen von $E_{12}(R)$ ist negativ. Bei großer Entfernung ist E_{12} weit größer als E_{11}, so daß E_α zu einer Anziehung, E_β zu einer Abstoßung führt. Bei sehr kleiner Entfernung

---

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; eine quantitative Ergänzung dazu: Y. Sugiura, ebenda **45**, 484, 1927.

** Die Berechtigung, für eine erste Näherung die Kerne festzuhalten, statt ihre Bewegung durch eine Schrödingergleichung zu beschreiben, ergibt sich aus einer Arbeit von M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

überwiegt aber auf alle Fälle die in $E_{11}(R)$ enthaltene Coulombsche Abstoßung der Kerne, was für E_a ein Minimum, d. h. eine Gleichgewichtslage der H-Kerne (H_2-Molekül), herbeiführt. Dagegen nimmt E_β nur positive Werte an, was immer eine elastische Reflexion bedeutet. (Den typischen Verlauf von E_a und E_β zeigen etwa die unterste und oberste Kurve von Fig. 1, S. 857.)

2. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Ausdehnung dieses Gedankengangs auf höhere Moleküle. Von den Methoden zur Behandlung des Mehrkörperproblems führt die gruppentheoretische entschieden am weitesten: sie wurde von E. Wigner* herangezogen, um zu einer qualitativen Übersicht über die vorhandenen Terme zu gelangen. In einer Arbeit des Verfassers** wurde gezeigt, wie man auf gruppentheoretischem Wege auch zu Aussagen über die Termwerte gelangen kann. (Diese Arbeit werden wir künftig mit II zitieren.) Auf die Ergebnisse von I und II stützt sich das Folgende wesentlich; ihr Hauptinhalt muß daher als bekannt vorausgesetzt werden.

3. Der „chemische Valenzstrich" zwischen den beiden H-Atomen (die Chemiker schreiben H — H) macht sich schon bei beliebig großen Entfernungen durch seine Anziehungskräfte bemerkbar. Diese Tatsache wird uns gestatten, auch dann, wenn eine quantenmechanische Behandlung des Moleküls wegen zu großer Kompliziertheit aussichtslos ist, zu einer Übersicht über die chemischen Verhältnisse zu gelangen, da eine Störungsrechnung für große Entfernung leicht durchgeführt werden kann. Schon bei beliebig schwacher Wechselwirkung der Atome wird ersichtlich, wann man (bei adiabatischer Annäherung) zu Molekülzuständen und wann man zu elastischer Reflexion gelangt.

Die Theorie liefert eine vollkommene Zuordnung der Elektronenterme des Moleküls zu den Termen der adiabatisch getrennten Atome***. Zuordnungen dieser Art werden durch die Versuche von J. Franck und seinen Mitarbeitern unmittelbar geliefert****. Wir werden aber in dieser Arbeit mehr auf die chemischen als auf die bandenspektroskopischen

---

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927.

** W. Heitler, ebenda **46**, 47, 1927.

*** Eine solche Zuordnung hat schon F. Hund angestrebt, ohne entscheiden zu können, welche von seinen Termen wirklich Molekülzuständen entsprechen. ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.

**** Ein Bericht hierüber findet sich bei H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **6**. Berlin, Springer, 1927. Besonders aufmerksam sei auch auf eine bald erscheinende Arbeit von Ritschl gemacht.

Tatsachen achten (d. h. auf die Frage nach der Möglichkeit von Molekeln), obwohl eine Anwendung auf die Bandentheorie nicht fern liegt.

4. Wir müssen noch vor einer Überschätzung der Tragweite unserer Ergebnisse warnen — in zweierlei Hinsicht. Zwar liefern die einfachen Formeln für die Wechselwirkungsenergie (33) als Funktion von R ohne weiteres Trägheitsmoment, Dissoziationsarbeit und Kernschwingungsfrequenz des Moleküls. Diese können aber nur eine ganz grobe Näherung sein, da die Störungsrechnung — wegen verschiedener Vernachlässigungen — nur für große Entfernung gilt (vgl. § 4). Vor allem dürfte die Nichtberücksichtigung der Polarisation (zweite Näherung) zu empfindlichen quantitativen Fehlern führen*. Zweitens: Die von uns betrachteten „Austauschmoleküle" stellen nur einen Teil, allerdings der markantesten und stabilsten Moleküle der Chemie dar (N_2, O_2, NH_3, CH_4 usw.). Ein großer Teil homöopolarer Verbindungen beruht indessen auch auf Störungen anderer Art, insbesondere auf der vernachlässigten Polarisation.

Nach Abschluß dieses Manuskripts erschien eine Arbeit von F. London**, der unabhängig zu Resultaten gelangt, die mit unseren zum großen Teil äquivalent sind. Die gruppentheoretische Methode dürfte indessen präziser sein, ist hypothesenfrei und führt auch zu einigen neuen Ergebnissen. Ausgiebige Kürzungen konnten dagegen an den Beispielen vorgenommen werden (§ 6), da die Londonsche Arbeit ein sehr großes Material davon enthält.

§ 1. Qualitative Übersicht. 1. Für unsere ganze Theorie wollen wir das folgende System zugrunde legen: Gegeben sei ein Atom A mit n Leuchtelektronen. Ein zweites System B, mit ebenfalls n Leuchtelektronen, das eventuell auch aus mehreren Atomen (z. B. n H-Atomen) bestehen kann, trete bei großer Entfernung mit A in Wechselwirkung.

Gefragt wird nach der Wechselwirkungsenergie zwischen A und B als Funktion der (fest gedachten) Kernabstände. Zur Vermeidung unnötiger Komplikationen wollen wir voraussetzen, daß außer der Austauschentartung der Elektronen keinerlei Entartung vorliege*** — also keine

---

* Bei H_2 beträgt die gemessene Dissoziationsarbeit 4,4 Volt, die theoretische erste Näherung 3,2 Volt. Die Polarisation macht also hier schon etwa 25 % aus und dürfte bei den höheren Molekülen noch mehr ausmachen.

** F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

*** Die Austauschentartung der Kerne spielt bei uns keine Rolle, da die Kerne fest gedacht sind.

Richtungs- und keine Resonanzentartung*. Letzteres erfordert, daß A und B entweder verschieden sind oder, falls sie gleich sind, sich auch im gleichen Zustand befinden.

Die n Elektonen eines jeden Systems A und B sollen sich ferner — ungestört — in n verschiedenen Quantenzellen befinden. Die Elektronen doppelt besetzter Zellen (abgeschlossener Schalen) dürfen außer acht bleiben; es liege keine Ausartung im Sinne von II, § 7, 8, 9 vor.

Der wesentliche qualitative Unterschied gegenüber dem Fall, daß A und B zwei Wasserstoffatome sind, besteht in folgendem: Wir werden zunächst von einem ungestörten Zustand ausgehen, wo jegliche Wechselwirkung der Elektronen (sowie der Elektronen von A mit den Kernen von B und umgekehrt) verschwindet. Auch wenn A und B unendlich weit getrennt sind (Störung $A \leftrightarrow B = 0$), wird beim Berücksichtigen der gewöhnlichen Elektronenstörung jeder Term von A und jeder Term von B in mehrere Terme aufspalten. Z. B. spaltet der Zustand $1s\,2s$ eines He-Atoms in $2\,^1S$ und $2\,^3S$ auf. Bringt man A und B in endliche Entfernung, so wird man ihre Wechselwirkungsenergie zu kennen wünschen für jeden (schon gestörten) Zustand von A und jeden (schon gestörten) Zustand von B. Z. B. wird man fragen: wie groß ist die Störungsenergie zwischen einem He-Atom im $2\,^1S$- und einem He-Atom im $2\,^3S$-Zustand, ferner zwischen einem He-Atom im $2\,^1S$- und einem anderen He-Atom im $2\,^1S$-Zustand usw. Alle diese Wechselwirkungsenergien müssen sich aus einem einzigen Störungsverfahren ergeben, dessen ungestörter Zustand nämlich zwei He-Atome im Abstand R mit je einem $1s$- und einem $2s$-Elektron sind.

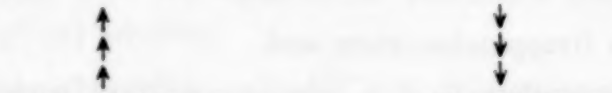
Auch wenn man weiß, in welchem (schon gestörten) Zustand A und B bei großer Entfernung waren (z. B. beide in $2\,^1S$), gibt es in endlicher Entfernung für A und B noch verschiedene Möglichkeiten zu

---

* Die Resonanzentartung ist von der Austauschentartung scharf zu unterscheiden. Resonanz liegt z. B. vor, wenn man zwei H-Atome betrachtet, von denen das erste im Grundzustand, das zweite angeregt ist. Die Gesamtenergie des Systems ändert sich nicht, wenn das erste Atom auf die Anregungsstufe gehoben wird, auf der das zweite war, dafür aber das zweite zum Grundzustand fällt. Jedes Elektron bleibt bei diesem Vorgang bei seinem Kern. Von Austausch ist hier nicht die Rede. Außerdem aber können sich die beiden Elektronen vermöge ihrer Gleichheit vertauschen. Dabei ändert sich die Anregungsstufe jedes H-Atoms nicht. Hier ist von Resonanz nicht die Rede. Nur wenn zwei Elektronen zum gleichen Atom gehören (He-Atom), können Resonanz und Austausch zufällig identisch werden.

wechselwirken: homöopolare Anziehung (sogar eventuell mit verschiedener Dissoziationsenergie!) oder elastische Reflexion. In Fig. 1 sind z. B. die verschiedenen Wechselwirkungsenergien zweier Stickstoffatome qualitativ gezeichnet, von denen jedes sich bei großer Entfernung im Quartett-*S*-Zustand befand.

2. Vor der mathematischen Durchführung (§ 2 bis 5) dieser Überlegung wollen wir noch einige anschauliche Betrachtungen anstellen über das, was wir erwarten werden. Beim Wasserstoffmolekül hat sich folgendes Prinzip bewährt (I, § 4): Zwei H-Atome bilden dann ein Molekül, wenn die beiden Elektronen, ohne angeregt zu werden, auch eine Atomschale (in diesem Fall eine He-*K*-Schale) bilden können. Das Pauliprinzip fordert, daß dies nur möglich ist, wenn beide H-Elektronen antiparallele Spinrichtung hatten (↑↓). Im anderen Falle (↑↑) kann durch adiabatisches Zusammenführen der H-Kerne — bis zur Koinzidenz — keine He-*K*-Schale erzeugt werden; mindestens ein Elektron müßte eine Anregung auf die nächste Hauptquantenzahl (2^3-Zustand des He) erleiden*. Die hierzu erforderliche Energie muß von dem adiabatischen Prozeß geliefert werden, was sich in einer Abstoßungskraft äußert. (Es erfordert Arbeit, die H-Atome aneinander zu pressen.) Verallgemeinernd wird man erwarten, daß zwei Atome *A* und *B* dann ein Molekül bilden können, wenn die Elektronen von *A* zusammen mit den Elektronen von *B* imstande sind, eine Atomschale zu bilden. Betrachtet man beispielsweise zwei N-Atome mit je drei Leuchtelektronen (L_2-Elektronen, die L_1-Schale ist eine abgeschlossene Schale in unserem Sinne), so wird man ein N_2-Molekül erwarten, wenn die beiden N-Atome in folgendem Zustand waren:



(d. h. in je einem Quartettzustand, vgl. § 6).

Diese Vermutung wird die Theorie voll bestätigen (§ 5 bis 6), sie ist im übrigen mit dem Hauptresultat der Londonschen Arbeit (l. c.) identisch. Indessen erlaubt diese Betrachtung keineswegs, die Gesamtheit der Verhaltungsweisen zwischen *A* und *B* festzustellen.

---

* Die in I aufgestellte Behauptung, man könne zwei H-Atome mit parallelem Spin überhaupt nicht adiabatisch bis zur Kernkoinzidenz zusammenführen, ist unrichtig, was für uns aber völlig belanglos ist. Den Hinweis hierauf verdanke ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung von F. Hund.

§ 2. **Die Systeme A und B ohne gegenseitige Störung.** 1. Zunächst eine knappe Wiederholung bekannter Dinge*: Betrachten wir ein mechanisches System mit $2n$ Elektronen, so zerfällt die Termmannigfaltigkeit dieses Systems — unabhängig von jeder Voraussetzung über die Wechselwirkung der Elektronen — in mehrere nichtkombinierende Termsysteme Γ_σ, $\Gamma_\tau \ldots$ Jedes Termsystem enthält zu jeder ungestörten Besetzung der $2n$ Elektronen auf $2n$ verschiedene Quantenzellen f_σ verschiedene Terme. Zu jedem Termsystem Γ_σ gehört ferner eine irreduzible Darstellung der Permutationsgruppe $\mathfrak{S}(2n)$ von $2n$ Teilchen:

$$({}^\sigma b_{ik}^{P_1}),\ ({}^\sigma b_{ik}^{P_2}) \ldots ({}^\sigma b_{ik}^{P_{(2n)!}}),$$

wo die b_{ik} Matrizen von f_σ Reihen und Kolonnen, die P_ν die $(2n)!$ Permutationen der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$ sind. Für sie gilt die Gruppenbeziehung

$$(b_{ik}^{P_1})\,(b_{ik}^{P_2}) = (b_{ik}^{P_1 P_2}).$$

Geht man von einer ungestörten Besetzung der $2n$ Elektronen aus, so erhält man für die f_σ Terme des Systems Γ_σ die f_σ-reihige Säkulargleichung

$$\left| \sum_{\nu=1}^{(2n)!} b_{ik}^{P_\nu} J_{P_\nu} - \delta_{ik} x \right| = 0. \tag{1}$$

Die J_{P_ν} sind Störungsintegrale, von denen jedes einem bestimmten Austausch von Elektronen zwischen verschiedenen Quantenzellen entspricht (vgl. II, § 4). Die Summe der Wurzeln von (1) — im wesentlichen der Schwerpunkt der Störungsenergie — ist gegeben durch

$$\sum_{\mu=1}^{f_\sigma} x_\mu = \sum_{\nu=1}^{(2n)!} \chi_\sigma^{P_\nu} J_{P_\nu}, \tag{2}$$

wo die $\chi_\sigma^{P_\nu}$ die Gruppencharaktere sind.

Jedem Termsystem Γ_σ, d. h. jeder irreduziblen Darstellung $({}^\sigma b_{ik})$, ist eine Zerlegung der Zahl $2n$ in Summanden zuzuordnen:

$$2n = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_\varrho \quad \text{geordnet nach} \quad \lambda_1 \leqq \lambda_2 \leqq \cdots \leqq \lambda_\varrho.$$

Diese Zerlegung nennt man die „partitio numerorum“ von $2n$. Das Pauliprinzip läßt indessen nur diejenigen Termsysteme zu, deren partitio lediglich Zweier und Einser enthält**:

$$\lambda_i = 2 \text{ oder } 1.$$

---

* E. Wigner, l. c. und II, § 2—4.

** In der Arbeit II, § 5 wurden statt der richtigen partitio die partitio des „reziproken“ (vgl. § 5) Termsystems angegeben, was natürlich nur eine Änderung

2. Das Atom A. Bis hierher gilt alles für jedes beliebige System von $2n$ Elektronen. Es ist noch nirgends davon die Rede gewesen, daß diese $2n$ Elektronen in zwei Systeme A und B zerfallen, deren gegenseitige Störung vorderhand verschwinden soll. Wie kann man diese Tatsache zum Ausdruck bringen? Natürlich muß die Beschreibung des Atoms A in einer Beschreibung eines $2n$-Elektronensystems, welches A enthält, auch mit enthalten sein.

Die Darstellungsmatrizen (b_{ik}^P) (wir lassen den Index σ weg, wenn er unnötig ist) lassen noch eine beliebige orthogonale Transformation

$$(b'_{ik}) = (s_{ik})(b_{ik}^P)(s_{ik})^{-1}$$

zu, ohne daß ihre Eigenschaft, eine irreduzible Darstellung der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$ mit der gleichen partitio zu bilden, verloren geht. Man kann diese Freiheit zu folgendem benutzen:

Ich betrachte von den $(2n)!$ Permutationen P der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$ die ersten $n!$ Permutationen $R^{(1)}$, welche nur die Elektronen $1, 2 \ldots n$ permutieren, die Elektronen $n+1 \ldots 2n$ aber unberührt lassen. Sie bilden eine Untergruppe $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$. Zu ihnen gehören ferner die Darstellungsmatrizen

$$\left(b_{ik}^{R_1^{(1)}}\right), \quad \left(b_{ik}^{R_2^{(1)}}\right) \ldots \left(b_{ik}^{R_{n!}^{(1)}}\right).$$

Als Darstellungen von $\mathfrak{S}(2n)$ bilden diese Matrizen natürlich auch eine Darstellung der Untergruppe $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$, sind als solche aber keineswegs irreduzibel. Es kann nichts hindern, die $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ als Darstellungen von $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ mit Hilfe einer Transformation (s_{ik}) auszureduzieren. Man wird auf diese Weise eine Reihe irreduzibler Darstellungen von $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ erhalten,

$$\left({}^1\beta_{ik}^{R^{(1)}}\right), \ldots \left({}^\lambda\beta_{ik}^{R^{(1)}}\right) \ldots \text{ usw.}$$

$$f_\sigma \text{ Zeilen } \left\{ \left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right) \rightarrow \left(\begin{array}{c|c} {}^1\beta_{ik}^{R^{(1)}} & 0 \\ \hline 0 & {}^2\beta_{ik}^{R^{(1)}} \end{array} \right) \right\}. \tag{3}$$

(Es sind der Übersichtlichkeit halber nur zwei β gezeichnet.) Jedes $\left({}^\lambda\beta^{R^{(1)}}\right)$ gehört zu einer bestimmten partitio von A

$$n = \mu_1 + \cdots + \mu_r.$$

---

der Bezeichnung bedeutet. Da die mathematische Literatur aber von einer ganz bestimmten Bezeichnung Gebrauch macht, wollen wir natürlich die dort übliche Bezeichnung beibehalten, vgl. Wigner l. c.

Im allgemeinen kommt es vor, daß mehrmals die gleiche Darstellung $\left({}^{\lambda}\beta_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ auftritt. Welche Darstellungen $\lambda\beta$ man aus einer gegebenen Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik})$ erhält, ist leicht zu übersehen; doch davon später (§ 3).

Die übrigen (b_{ik}^{P}) für $P \neq R^{(1)}$ werden nach wie vor das ganze Schema von f Zeilen und Kolonnen füllen.

Denkt man sich das Atom A mit den Elektronen $1 \ldots n$ isoliert, alle übrigen Elektronen $n+1 \ldots 2n$ unter sich und mit den ersten n Elektronen ohne Wechselwirkung, etwa durch große Entfernung, so verschwinden von den Störungsintegralen J_P alle diejenigen, für die P nicht eine Permutation der Untergruppe $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$, also eines der $R^{(1)}$ ist. $J_{R^{(1)}}$ entspricht einem Austausch innerhalb A, die übrigen Austausche (zwischen A und B und innerhalb B) kommen nicht vor. Die Säkulargleichung (1) nimmt dann die gleiche ausreduzierte Form an wie (3), da jedes b_{ik}^{P} für $P \neq R^{(1)}$ mit einem Faktor Null behaftet ist:

$$\left|\begin{array}{c|c} {}^{1}\beta_{ik}^{R^{(1)}} J_{R^{(1)}} - \delta_{ik}x & 0 \\ \hline 0 & {}^{2}\beta_{ik}^{R^{(1)}} J_{R^{(1)}} - \delta_{ik}x \end{array}\right| = 0. \tag{4}$$

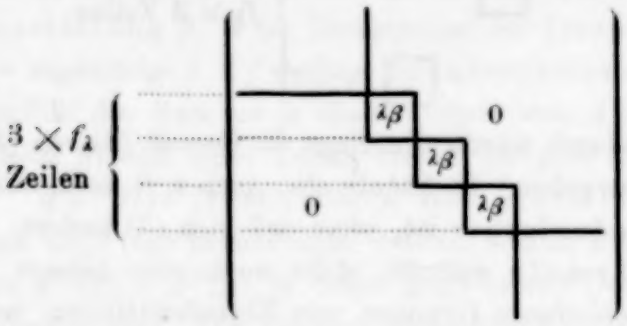
Man erhält auf diese Weise die irreduziblen Darstellungen und die Störungsenergie für das Atom A, wie auch zu erwarten.

3. Die Systeme A und B. Wir gehen einen Schritt weiter. Ebensogut wie eine Beschreibung des Systems A in einer Beschreibung des $2n$-Elektronenproblems enthalten war, muß auch eine gleichzeitige Beschreibung von A und B einzeln darin enthalten sein, solange A und B unabhängig bestehen. Demgemäß mögen jetzt auch Störungen der Elektronen $n+1 \ldots 2n$ untereinander auftreten, noch nicht aber Störungen $A \longleftrightarrow B$. Wir betrachten also eine zweite Untergruppe $\mathfrak{g}^{(2)}(n)$ aus $\mathfrak{G}(2n)$, die nur die Permutationen $R^{(2)}$ der Elektronen $n+1 \ldots 2n$ enthält, die $1 \ldots n$ aber unberührt läßt. Die $R^{(2)}$ haben die Eigenschaft, mit allen $R^{(1)}$ vertauschbar zu sein. Folglich müssen auch die $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$ mit allen $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ vertauschbar sein:

$$\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right) = \left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right). \tag{5}$$

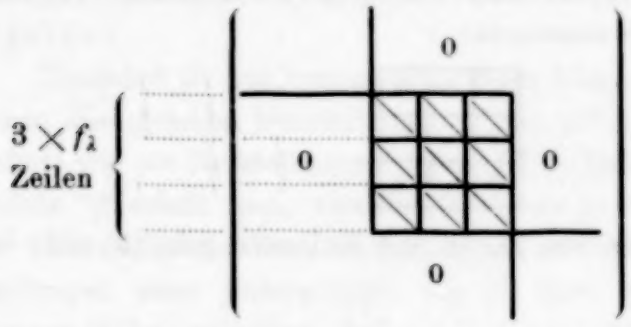
Durch die feste Gestalt (3) der $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ und durch (5) ist auch die Gestalt von $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$ schon bis zu einem gewissen Grade festgelegt. Man kann nämlich folgendes zeigen:

Die $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ seien so geordnet, daß mehrmals vorkommende Darstellungen $\left({}^{\lambda}\beta_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ von $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ hintereinander stehen. Es möge z. B. ${}^{\lambda}\beta_{ik}$ mit f_λ Zeilen und Kolonnen dreimal vorkommen:



Matrix $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$. (6)

Die vertauschbare Matrix hat dann folgende Form:



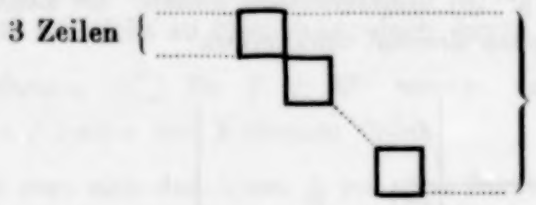
Matrix $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$. (7)

Sie erfüllt ein Quadrat von $(3 \times f_\lambda)^2$ Feldern, welches in 3×3 kleinere Quadrate von je f_λ^2 Feldern zerfällt. Von jedem dieser kleineren Quadrate ist indessen nur die Hauptdiagonale besetzt, und zwar mit lauter gleichen Gliedern. In dem ganzen Quadrat treten also nur $3 \times 3 = 9$ verschiedene Zahlen auf*.

Man muß erwarten, daß die $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$ ebenfalls auf ausreduzierte Form gebracht werden können, unabhängig von der Tatsache, daß die $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ schon ausreduziert sind; denn das System B befindet sich unabhängig von A in einem wohldefinierten Zustand. In der Tat können Matrizen der Form (7) ausreduzierten Matrizen völlig äquivalent sein. Das in (7) vorkommende Quadrat kann z. B. eine dreireihige irreduzible

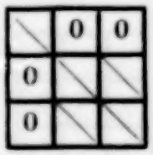
* Diesen Satz verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von E. Wigner. Beim Beweis benutzt man die Relationen zwischen den Elementen irreduzibler Darstellungen, die z. B. bei E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 630 zusammengestellt sind. Wir wollen uns aber mit der Ableitung nicht aufhalten.

Darstellung bilden, die f_λ-mal auftritt: Durch bloßes Vertauschen von Zeilen uud Kolonnen kann sie in die übliche Form



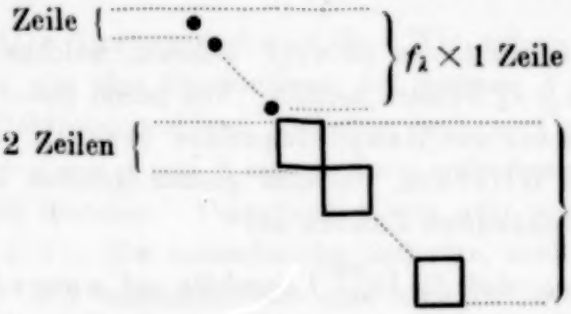
(8)

übergeführt werden. [Dadurch würde allerdings die Gestalt (3) von $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ in die Gestalt von (7) übergehen.] Es könnte aber auch z. B. sein, daß das Quadrat von (7) noch reduzierbar ist, ohne daß sich (3) ändert. [Da die Darstellung ${}^\lambda\beta$ mehrmals auftritt, steht noch eine lineare Substitution unter den verschiedenen Gruppen von Eigenfunktionen, welche die einzelnen ${}^\lambda\beta$ bilden, zur Verfügung. Diese Freiheit kann man eventuell zur weiteren Ausreduzierung von $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$ benutzen.] (7) könnte vielleicht folgende Form annehmen:



(9)

Durch bloßes Vertauschen von Zeilen und Kolonnen geht (9) über in die übliche Form:



(10)

Man erhält eine einreihige und eine zweireihige Darstellung, beide treten f_λ-mal auf.

Jeder irreduziblen Darstellung β in den Matrizen $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ des Systems A treten eine oder mehrere irreduzible Darstellungen γ in den Matrizen $\left(b_{ik}^{R^{(2)}}\right)$ des Systems B gegenüber. Damit γ (f' Reihen und Kolonnen), β (f Reihen und Kolonnen) gegenübertreten kann, muß γ selbst mindestens f-mal auftreten, und umgekehrt muß β selbst mindestens f'-mal auftreten. β und γ bilden dann mit einer Untermatrix von $f \times f'$ Zeilen und Kolonnen einen irreduziblen Bestandteil in den Matrizen $\left(b_{ik}^{R^{(1)}}\right)$ und

$\left(b_{ik}^{R(2)}\right)$ gleichzeitig, welche zu den Permutationen von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ gehören. Ein solcher ausreduzierter Bestandteil $-(\beta\gamma)$ wollen wir ihn einfach nennen — beschreibt beide Systeme A und B gleichzeitig: A befindet sich in dem Termsystem der irreduziblen Darstellung β, B im Termsystem der irreduziblen Darstellung γ. Die zugehörige $f \times f'$-reihige Säkulargleichung liefert $f \times f'$ Terme, nämlich die Summe je eines Termes von A (es gibt deren f im Termsystem β) und eines Terms von B (es gibt deren f' im Termsystem γ).

§ 3. Die irreduziblen Bestandteile $(\beta\gamma)$. 1. Zunächst muß noch die Frage beantwortet werden, welche irreduziblen Bestandteile $(\beta\gamma)$ von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ in einer gegebenen Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik})$ von $\mathfrak{G}(2n)$ enthalten sind. Die Antwort ist natürlich vollkommen eindeutig. Physikalisch bedeutet diese Frage: welche Termsysteme von A und von B können zusammen ein bestimmtes Termsystem Γ_σ des Systems (AB) ergeben?

Zunächst ist aus Symmetriegründen klar, daß eine Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik})$ genau die gleichen Darstellungen γ von $\mathfrak{g}^{(2)}(n)$ und in derselben Anzahl liefert, wie sie Darstellungen β von $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ liefert. Die Frage ist erstens, welche ${}^{\lambda}\beta$ erhält man, zweitens, welches β tritt welchem γ gegenüber?

Der folgende Verzweigungssatz* liefert die irreduziblen Darstellungen einer Untergruppe, die in einer gegebenen Darstellung der Gruppe $\mathfrak{G}(2n)$ enthalten sind:

In der Darstellung mit der partitio

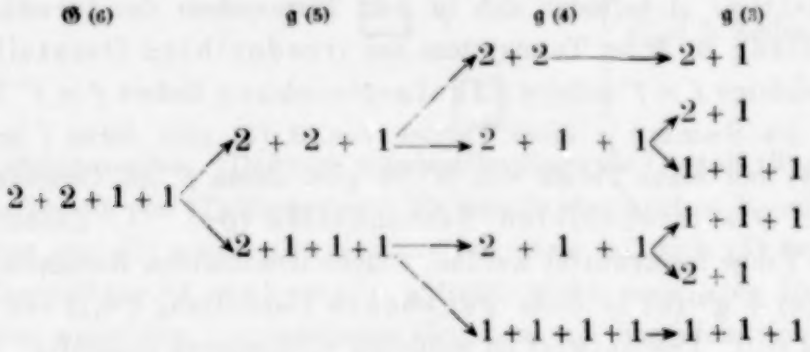
$$2n = \lambda_1 + \cdots + \lambda_\varrho \tag{11}$$

von $\mathfrak{G}(2n)$ sind alle Darstellungen der Untergruppe $\mathfrak{g}(2n-1)$ enthalten, deren partitio ist:

$$\left.\begin{aligned} 2n-1 &= \lambda_1 - 1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_\varrho, \\ 2n-1 &= \lambda_1 + \lambda_2 - 1 + \cdots + \lambda_\varrho, \\ &\vdots \\ 2n-1 &= \lambda_1 + \lambda_2 \quad\quad + \cdots + \lambda_\varrho - 1. \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

* Am einfachsten folgt dieser Satz aus der Arbeit von F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 788, 1927, im folgenden l. c. Er ist natürlich auch explizit in der allgemeinen Theorie von Frobenius und Schur enthalten. Aus dem Verzweigungssatz ergibt sich auch die einfachste Methode zur rekursiven Berechnung der Gruppencharaktere. Offenbar muß ein Charakter χ_σ^R, dessen σ zur partitio (11) gehört, die Summe der Charaktere $\sum_\mu \chi_\mu^R$ sein, deren μ zu den verschiedenen partitiones von (11') gehören.

Doppelt in (11') vorkommende Zerlegungen werden nur einmal gerechnet. Aus diesen erhält man dann die Darstellungen der Untergruppe $\mathfrak{g}(2n-2)\ldots$ usw. Beispielsweise folgt für $6 = 2+2+1+1$



In $2+2+1+1$ von $\mathfrak{G}(6)$ sind also enthalten

3 mal die Darstellung $2+1$
3 „ „ „ $1+1+1$
} von $\mathfrak{g}(3)$.

2. Da die Entartungsgrade f der Darstellungen von $\mathfrak{g}(n)$ und $\mathfrak{G}(2n)$ bekannt sind, und weil ein Gegenübertreten von $(\beta\gamma)$ $f \times f'$ Zeilen und Kolonnen erfordert, ist die Zuordnung $(\beta\gamma)$ in jedem Falle leicht eindeutig durchzuführen.

Für die in der Natur vorkommenden Darstellungen, d. h. diejenigen, die nur Zweier und Einser in der partitio enthalten (aber nur für diese!), gilt die einfache Regel: Es treten alle diejenigen Darstellungen von $\mathfrak{g}(n)$ einander gegenüber, deren partitiones sich additiv zur partitio der Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik})$ von $\mathfrak{G}(2n)$ zusammensetzen läßt (auch dieser Satz folgt ohne weiteres aus F. Hund, l. c.). Als Beispiel führen wir alle Zuordnungen $(\beta\gamma)$ aller Darstellungen von $\mathfrak{G}(2n=6)$ an:

I. $6 = 2+2+2$

System A	$2+1$	$1+1+1$
System B	$1+2$	$1+1+1$
	$2+2+2$,	$2+2+2$

II. $6 = 2+2+1+1$

System A	$2+1$	$2 \quad +1$	$1+1+1$
System B	$1+1+1$	$2 \quad +1$	$1+1 \quad +1$
	$2+2+1+1$,	$2+2+1+1$,	$2+2+1+1$

III. $6 = 2 + 1 + 1 + 1 + 1$

System A $2 + 1$ $\qquad$ $1 + 1 + 1$

System B $\qquad 1 + 1 + 1$ $\qquad 1 \qquad + 1 + 1$

$2 + 1 + 1 + 1 + 1$, $\qquad 2 + 1 + 1 + 1 + 1$

IV. $6 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$

System A $1 + 1 + 1$

System B $\qquad 1 + 1 + 1$

$1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$

Also treten z. B. in der Darstellung $6 = 2 + 2 + 2$ von $\mathfrak{S}(6)$ einander gegenüber: die Darstellung $2 + 1$ von $\mathfrak{g}^{(1)}(3)$ der Darstellung $2 + 1$ von $\mathfrak{g}^{(2)}(3)$; ferner die Darstellung $1 + 1 + 1$ von $\mathfrak{g}^{(1)}(3)$ der Darstellung $1 + 1 + 1$ von $\mathfrak{g}^{(2)}(3)$.

In der obigen Zusammenstellung müssen natürlich aus Symmetriegründen noch die Zuordnungen hinzugefügt werden, die durch Vertauschung der oberen und unteren Zeile (d. h. Vertauschung von A und B) entstehen, sofern dies etwas Neues liefert.

Hiermit ist die Beschreibung eines mechanischen Systems gewonnen, das aus zwei Teilsystemen A und B besteht, die sich gegenseitig nicht stören. Von hier aus ist aber leicht eine Störungsrechnung für schwache Störungen zwischen A und B zu gewinnen.

§ 4. Störungsrechnung. 1. Lassen wir eine Störung zwischen A und B zu, so müssen wir auf die volle Darstellung der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$ zurückgreifen. Die Terme sind in erster Näherung durch die Säkulargleichung gegeben:

$$\left| \sum_P b_{ik}^P J_P - \delta_{ik} x \right| = 0. \tag{12}$$

Wir bezeichnen Störungsintegrale, die zu Austauschen innerhalb A oder B gehören, mit J_R, die übrigen (Austausche zwischen A und B) mit J_Q. Wenn wir die Darstellung (b_{ik}^P) in der Form benutzen, in der sie auf die Untergruppen $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ und $\mathfrak{g}^{(2)}(n)$ im Sinne der § 2, 3 ausreduziert ist, kommen die J_R außerhalb der irreduziblen Bestandteile von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ in (12) nicht vor, während J_Q das ganze Schema erfüllt. (12) nimmt also folgende Form an:

$$\left| \begin{array}{c|c} J_R + J_Q - x & J_Q \\ \hline J_Q & J_R + J_Q - x \end{array} \right| = 0. \tag{13}$$

(Die abgekürzte Schreibweise bedarf wohl keiner näheren Erläuterung.)

Sind die Systeme A und B unendlich weit getrennt, so verschwinden alle J_Q, und man erhält die Säkulargleichungen der irreduziblen Bestandteile $(\beta\gamma)$; sind A und B in endlicher Entfernung, so wird $J_Q \neq 0$. Wir wollen die Entfernung aber so groß wählen, daß $J_Q \ll J_R$ ist.

2. Die Hauptvernachlässigung unserer Theorie besteht darin, daß wir J_Q^2 gegen J_R^2 streichen und nur die linearen Glieder J_Q berücksichtigen. Innerhalb eines fertigen Moleküls dürfte diese Vernachlässigung wohl kaum mehr erlaubt sein. Wir können deshalb höchstens erwarten, die Größenordnungen der Dissoziationsenergie zu erhalten.

Entwickelt man (13) nach Unterdeterminanten, so sieht man, daß man — bei unserer Vernachlässigung — J_Q überall außerhalb der irreduziblen Bestandteile von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ weglassen darf. Die Säkulargleichung zerfällt wieder in kleinere Säkulargleichungen, von denen jede die gesamte Störungsenergie von $A + B$ liefert, wenn sich A in einem bestimmten Termsystem ${}^{\lambda}\beta$, B in einem anderen bestimmten Termsystem ${}^{\lambda}\gamma$ befand. Davon läßt sich die Wechselwirkungsenergie zwischen A und B leicht abspalten, da die Störungsenergie von A allein und von B allein bekannt ist.

3. Am einfachsten wird die Rechnung, wenn A und B beide sich in einem Termsystem mit einer einreihigen Darstellung (sie kann nur die partitio $1 + 1 \cdots + 1$ haben) befanden. Dann ist auch der irreduzible Bestandteil $(\beta\gamma)$ von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ einreihig. Man kann an dem Beispiel des § 3 sehen, daß ein solcher einreihiger irreduzibler Bestandteil in allen erlaubten Termsystemen enthalten ist, da man aus $1 + 1 + \cdots + 1$ und nochmals $1 + 1 + \cdots + 1$ jede gewünschte Darstellung von $\mathfrak{G}(2n)$ (natürlich mit lauter Zweiern und Einsern) durch additives Kombinieren erzeugen kann. Die Darstellung $1 + 1 + \cdots + 1$ für A bzw. B bedeutet, daß A und B sich in einem vollkommen antisymmetrischen Termsystem befanden (es hat $n + 1$ fache Multiplizität), d. h. die Elektronen von A und B haben unter sich parallele Spinrichtung.

Das ist aber gerade der Fall, für den wir nach § 1 hauptsächlich Molekülbildung erwarten. Wir beschränken uns im folgenden überhaupt auf die Ausrechnung der Störung solcher Systeme A und B, die sich beide im antisymmetrischen Termsystemen befinden.

Da der einreihige irreduzible Bestandteil in allen erlaubten Darstellungen von $\mathfrak{G}(2n)$ enthalten ist, so erhält man auch mehrere Wechselenergien für zwei Systeme von der eben beschriebenen Beschaffenheit — ebenso viele, als es erlaubte Darstellungen von $\mathfrak{G}(2n)$

gibt. Der Störungsenergie werden wir also vernünftigerweise den Index σ der Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik})$ von $\mathfrak{S}(2n)$ geben. Die Zustände mit verschiedenen Wechselenergien kombinieren nicht miteinander, weil sie zu verschiedenen Termsystemen gehören.

4. Erteilen wir dem einreihigen irreduziblen Bestandteil von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ den Platz mit den Indizes 11 in der Darstellung (b_{ik}), so wird die gesamte Störungsenergie einfach

$$x_\sigma = \sum_P {}^{\sigma}b_{11}^{P} J_P = J_E + \sum_{R^{(1)}} {}^{\sigma}b_{11}^{R^{(1)}} J_{R^{(1)}} + \sum_{R^{(2)}} {}^{\sigma}b_{11}^{R^{(2)}} J_{R^{(2)}} + \sum_Q {}^{\sigma}b_{11}^{Q} J_Q. \qquad (14)$$

$(b_{11}^{E} = 1$, E identische Permutation.) J_E ist die naive Coulombsche Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungen, sie liefert einen Beitrag zur Eigenenergie von A und B, außerdem aber auch einen Beitrag J_0 zur Wechselenergie $A \leftrightarrow B$.

Wegen der speziellen Form der Störungsfunktion (Coulombsche Energie zwischen je zwei Teilchen) verschwinden — oder werden wenigstens klein von höherer Ordnung* — alle Störungsintegrale J_P, die nicht einfachen Austauschen zwischen nur zwei Quantenzellen entsprechen, für die also P nicht zur Permutationsklasse E oder (12) (Vertauschung von zwei Teilchen) gehört (vgl. II, § 9). Die Glieder mit $J_{R^{(1)}}$ und $J_{R^{(2)}}$ liefern dann nur Beiträge zur Eigenenergie von A und B, diejenigen mit J_Q dagegen nur Beiträge zur Wechselenergie $A \leftrightarrow B$. Letztere wird also für sich sein:

$$D_\sigma = J_0 + \sum_Q {}^{\sigma}b_{11}^{Q} J_Q. \qquad (15)$$

Um D_σ zu finden, muß noch ${}^{\sigma}b_{11}^{Q}$ berechnet werden, und zwar: 1. für alle erlaubten σ, 2. für alle Q, die zur Klasse (12) gehören. Dabei ist zu beachten, daß die irreduzible Darstellung (b_{ik}) die spezielle Form von § 2 hat (sonst ist b_{11}^{Q} ja gar nicht eindeutig bestimmt). Die Lösung dieser

* Es ist an dieser Stelle eine Bemerkung über die Orthogonalität der Eigenfunktionen notwendig. Das Bestehen der Säkulargleichung (1) erfordert, daß die ungestörten Produkteigenfunktionen orthogonal waren. Bei der Wechselwirkung zweier Atome ist das aber nicht der Fall (I, § 1). Die dadurch bewirkte Änderung der Säkulargleichung (1) läuft aber nur auf eine andere Definition der J_Q hinaus, indem statt J_Q $J_Q - x S_Q$ stehen muß, wo S_Q dasselbe Integral wie J_Q, nur unter Auslassung der Störungsfunktion, ist. Von x braucht man natürlich nur die Anteile zu berücksichtigen, die gegen J_Q groß sind, weil S_Q von derselben Größenordnung wie J_Q ist. Die qualitativen Betrachtungen über das Vorzeichen und die Größenordnung von J_Q in § 6 bleiben unverändert.

rein mathematischen Aufgabe werden wir im nächsten Paragraphen vornehmen.

§ 5. Berechnung der Wechselenergie D_a. Die Bestimmung der ${}^a b^Q_{11}$ gelingt mittels einiger einfacher Sätze von Frobenius und J. Schur, die in den Arbeiten von Schur aus den Jahren 1905 bis 1908 enthalten sind.

Obgleich eine lückenlose Ableitung dieser Sätze für den Physiker wohl erwünscht wäre, müssen wir uns mit einer bloßen Darstellung der Resultate begnügen, da die Beweise viel zu weitläufig sind und wir ohnehin nur einen Abdruck der Schurschen Theorie liefern könnten.

1. Das erste, was wir brauchen, ist ein Satz aus der Theorie der charakteristischen Einheiten*. Eine charakteristische Einheit der Permutationsgruppe $\mathfrak{S}(n)$ ist ein System von $n!$ Größen

$$a_{P_i} (i = 1 \ldots n!),$$

für die gilt

$$\sum_R a_{SR^{-1}} a_R = a_S$$

(S, R sind Permutationen aus P_i).

Hieraus folgert man, daß

$$\sum_S a_{S^{-1}RS} = \chi^R. \tag{16}$$

χ^R ist ein Gruppencharakter der Permutation R von irgend einer noch nicht bestimmten irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{S}(n)$. Man bemerke, daß links die Summation über alle S ($S = P_1 \ldots P_{n!}$) in Wirklichkeit nur eine Summation über alle Permutationen, die zur gleichen Klasse wie R gehören, bedeutet. Dabei tritt jede Permutation $n!/h_R$-mal auf, wenn mit h_R die Zahl der Permutationen der Klasse R bezeichnet wird. Eine charakteristische Einheit ${}^a a_P$, die den Charakter χ^R_a aus der Darstellung $({}^a b_{ik})$ (Termsystem Γ_a) liefert, nennt man eine den Charakter χ_a bestimmende Einheit.

Es gilt der folgende Satz:

Die Diagonalglieder ${}^a b^R_{ii}$ einer irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{S}(n)$ von f_a Reihen und Kolonnen bilden (mit dem Faktor $f_a/n!$) eine den Charakter χ^R_a bestimmende Einheit. Dabei mag i irgend eine Zahl zwischen 1 und f_a sein.

---

* J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 406, § 6, Nr. 18.

Aus (16) folgt dann für alle i

$$\sum_S {}^{\sigma}b_{ii}^{SRS^{-1}} = \chi_\sigma^R \cdot \frac{n!}{f_\sigma}. \tag{17}$$

Bezeichnen wir die Permutationen der Klasse R mit R_λ, so wird aus (17)

$$\sum_\lambda {}^{\sigma}b_{ii}^{R_\lambda} = \chi_\sigma^R \frac{h_R}{f_\sigma}. \tag{18}$$

2. Wir machen nunmehr Gebrauch davon, daß wir die Darstellung $({}^{\sigma}b_{ik}^{P})$ von $\mathfrak{S}(2n)$ in der Form des § 3, d. h. ausreduziert auf die Untergruppe $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$, in diesem Falle auch auf $\mathfrak{g}^{(2)}(n)$ (weil wir es mit einem einreihigen irreduziblen Bestandteil von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$ zu tun haben), benutzen wollen.

Ferner benutzen wir (18) nur für die R der Klasse (12) (vgl. § 4) und setzen $i = 1$. Dann wird $h_R = \binom{2n}{2}$ und nach (18):

$$\sum_{R^{(1)}} {}^{\sigma}b_{11}^{R^{(1)}} + \sum_{R^{(2)}} {}^{\sigma}b_{11}^{R^{(2)}} + \sum_Q {}^{\sigma}b_{11}^{Q} = \chi_\sigma^{(12)} \frac{\binom{2n}{2}}{f_\sigma}. \tag{19}$$

Die Größen $b_{11}^{R^{(1)}}$ und $b_{11}^{R^{(2)}}$ sind uns als einreihige Darstellungen von $\mathfrak{g}^{(1)}(n)$ und $\mathfrak{g}^{(2)}(n)$ mit der partitio $n = 1 + 1 + \cdots + 1$ bekannt; sie gehören ja zum vollständig antisymmetrischen Termsystem von A und B. Es ist also

$$b_{11}^{R^{(1)}} = b_{11}^{R^{(2)}} = -1 \text{ (unabhängig vom Index } \sigma).$$

Daraus ergibt sich

$$\sum_{R^{(1)}} b_{11}^{R^{(1)}} = \sum_{R^{(2)}} b_{11}^{R^{(2)}} = -\binom{n}{2}$$

und

$$\sum_Q {}^{\sigma}b_{11}^{Q} = \frac{\chi_\sigma^{(12)}}{f_\sigma}\binom{2n}{2} + 2\binom{n}{2}. \tag{20}$$

Von den verschiedenen Austauschen Q (zwischen je einer Quantenzelle von A und B) ist bei der speziellen Form unserer Darstellungen keiner vor dem anderen ausgezeichnet. Aus Symmetriegründen müssen die verschiedenen ${}^{\sigma}b_{11}^{Q}$ einander gleich sein — man kann dies auch leicht durch Rechnung zeigen. Da die Zahl der verschiedenen Q gleich n^2 ist, $\left[\binom{2n}{2} - 2\binom{n}{2} = n^2\right]$, so folgt

$${}^{\sigma}b_{11}^{Q} = \frac{1}{n^2}\left[\frac{\chi_\sigma^{(12)}}{f_\sigma}\binom{2n}{2} + 2\binom{n}{2}\right],$$

und aus (15)

$$D_\sigma = J_0 + \frac{\Sigma J_Q}{n^2}\left[\frac{\chi_\sigma^{(12)}}{f_\sigma}\binom{2n}{2} + 2\binom{n}{2}\right].$$

$\frac{1}{n^2}\sum_Q J_Q$ stellt den Mittelwert der Austauschintegrale zwischen je zwei Quantenzellen von A und B dar, wir wollen dafür $\overline{J}_Q$ schreiben. Unser Resultat lautet also:

$$D_\sigma = J_0 + \overline{J}_Q\left[\frac{\chi_\sigma^{(12)}}{f_\sigma}\binom{2n}{2} + 2\binom{n}{2}\right]. \tag{21}$$

3. Setzt man in (21) für $\chi_\sigma^{(12)}$ und f_σ der Reihe nach die Charaktere und Entartungsgrade der verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{S}(2n)$ ein, so erhält man die Gesamtheit der Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Systemen A und B, von denen sich jedes im antisymmetrischen Termsystem befindet. χ und f lassen sich wie in II, § 5 gezeigt wurde, oder noch leichter mit Hilfe des Verzweigungssatzes (diese Arbeit § 3) ohne weiteres angeben.

Da wir aber in (21) schon einen einfachen formelmäßigen Ausdruck für D_σ gefunden haben, wäre es vielleicht wünschenswert, auch für $\chi_\sigma^{(12)}$ und f_σ formelmäßige Ausdrücke — als Funktionen der partitio numerorum von Γ_σ — anzugeben. Hierfür hat ebenfalls Schur* (außerdem schon vorher Frobenius) einen Weg angegeben. Die folgenden Rechnungen sind zwar etwas kompliziert, das überaus einfache Resultat [Formel (33)] lohnt aber die Mühe.

4. Zunächst eine Vorbemerkung: Zu jedem Termsystem existiert (vgl. F. Hund, l. c.) ein reziprokes Termsystem, das dadurch ausgezeichnet ist, daß in seinem Symmetriecharakter (im Hundschen Sinne) statt jeder antisymmetrischen eine symmetrische Klammer steht. Die Charaktere ${}^*\chi_\sigma^R$ des reziproken Systems unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen von den Charakteren χ_σ^R, insbesondere geht aus der Methode der Charakterberechnung in II, § 5 hervor, daß

$${}^*\chi_\sigma^{(12)} = -\chi_\sigma^{(12)}. \tag{22}$$

Die partitio des reziproken Systems enthält nur zwei Zahlen, wenn die partitio des ursprünglichen Systems nur Zweier und Einser enthielt.

---

* J. Schur, Über eine Klasse von Matrizen, die sich einer gegebenen Matrix zuordnen lassen; Dissertation Berlin, 1901. Berl. Ber. 1908, S. 664.

War

$$n = \underbrace{2 + 2 + \cdots + 2}_{\lambda_1^*\text{-mal}} + \underbrace{1 + 1 + \cdots + 1}_{\mu^*\text{-mal}},$$

so ist die partitio des reziproken Systems

$$n = \lambda_1^* + (\lambda_1^* + \mu^*) = \lambda_1^* + \lambda_2^*.$$

Die Berechnung von ${}^*\chi_\sigma^{(12)}$ ist wesentlich einfacher als die von $\chi_\sigma^{(12)}$, wie sich sogleich zeigen wird.

5. Die Schursche Methode ist allgemein folgende: Die betrachtete Permutationsklasse der Gruppe $\mathfrak{S}(n)$ sei dadurch charakterisiert, daß sie aus

$$\begin{array}{lll} \alpha_1 & \text{Zyklen der Ordnung} & 1 \\ \alpha_2 & \quad " \quad - \quad " & 2 \\ \cdots & \cdots\cdots\cdots & \cdots \\ \alpha_n & \quad - \quad - \quad - & n \end{array}$$

besteht. Dabei muß selbstverständlich

$$\alpha_1 + 2\alpha_2 + \cdots + n\alpha_n = n \tag{23}$$

sein.

Mit den Charakteren $\chi_\sigma^{\alpha_1 \cdots \alpha_n}$ kann man die sogenannte Charakteristik Φ_σ — eine Funktion von n unabhängigen Variablen $x_1 \ldots x_n$ — bilden:

$$\Phi_\sigma = \sum \frac{\chi_\sigma^{\alpha_1 \cdots \alpha_n}}{\alpha_1!\,\alpha_2! \ldots \alpha_n!}\, x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \ldots x_n^{\alpha_n}. \tag{24}$$

Die Summe ist über alle Permutationsklassen, d. h. über alle ganzzahligen Lösungen von (23), zu erstrecken.

Umgekehrt sind aus der Charakteristik auch die Charaktere sofort abzulesen. Es genügt also, Φ_σ zu kennen. Φ_σ läßt sich folgendermaßen berechnen. Man bilde zunächst die Funktionen

$$p_\nu = \sum \frac{1}{\alpha_1!\,\alpha_2! \ldots \alpha_n!}\, x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \ldots x_\nu^{\alpha_\nu}, \tag{25}$$

wo über alle ganzzahligen Lösungen von

$$\alpha_1 + 2\alpha_2 + \cdots + \nu\alpha_\nu = \nu,$$

d. h. alle Klassen einer Permutationsgruppe von ν Teilchen, zu summieren ist.

Die partitio des Termsystems Γ_σ sei

$$n = \lambda_1 + \cdots + \lambda_\varrho$$

(geordnet nach $\lambda_1 \leqq \lambda_2 \leqq \cdots \leqq \lambda_\varrho$).

Dann ist die Charakteristik $\Phi_\sigma \equiv \Phi_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_\varrho}$ gegeben durch die Determinante

$$\Phi_{\lambda_1 \dots \lambda_\varrho} = \begin{vmatrix} p_{\lambda_1} & p_{\lambda_1 - 1} \cdots p_{\lambda_1 - \varrho + 1} \\ p_{\lambda_2 + 1} p_{\lambda_2} \cdots\cdots p_{\lambda_2 - \varrho + 2} \\ \vdots \\ p_{\lambda_\varrho + \varrho + 1} \cdots\cdots p_{\lambda_\varrho} \end{vmatrix} \tag{26}$$

Damit sind auch alle Charaktere bekannt.

6. Für unseren Zweck berechnen wir die Charakteristik des reziproken Systems mit der partitio $2n = \lambda_1^* + \lambda_2^*$, die aus einer zweireihigen Determinante hervorgeht

$$\Phi_{\lambda_1^* \lambda_2^*} = \begin{vmatrix} p_{\lambda_1^*} & p_{\lambda_1^* - 1} \\ p_{\lambda_2^* + 1} & p_{\lambda_2^*} \end{vmatrix} = p_{\lambda_1^*} p_{\lambda_2^*} - p_{\lambda_2^* + 1} p_{\lambda_2^* - 1} \quad (\lambda_1^* < \lambda_2^*). \tag{27}$$

Mit Einführen eines neuen Parameters ζ

$$2n = \zeta + (2n - \zeta) \begin{cases} \lambda_1^* = \zeta \\ \lambda_2^* = 2n - \zeta \end{cases}$$
$$\zeta \leqq 2n - \zeta$$

kann man schreiben:

$$\Phi_{\zeta, 2n-\zeta} = p_\zeta p_{2n-\zeta} - p_{\zeta - 1} p_{2n-\zeta+1}. \tag{28}$$

Da wir nur die Charaktere der Klasse (12) brauchen, für die

$$\alpha_3 = \alpha_4 = \cdots \alpha_{2n} = 0,$$

genügt es nach (24), von den p_ν nur die Glieder mit x_1 und x_2 anzuschreiben. (Von Φ suchen wir nur das Glied mit $x_1^{2n-2} x_2$.)

Es ist

$$p_\nu = \frac{1}{\nu!} x_1^\nu + \frac{1}{(\nu - 2)!} x_1^{\nu - 2} x_2 + \cdots$$

Also

$$\left.\begin{aligned} p_\zeta &= \frac{1}{\zeta!} x_1^\zeta + \frac{1}{(\zeta - 2)!} x_1^{\zeta - 2} x_2 + \cdots, \\ p_{2n-\zeta} &= \frac{1}{(2n-\zeta)!} x_1^{2n-\zeta} + \frac{1}{(2n-\zeta-2)!} x_1^{2n-\zeta-2} x_2 + \cdots, \\ p_{2n-\zeta+1} &= \frac{1}{(2n-\zeta+1)!} x_1^{2n-\zeta+1} + \frac{1}{(2n-\zeta-1)!} x_1^{2n-\zeta-1} x_2 + \cdots, \\ p_{\zeta-1} &= \frac{1}{(\zeta-1)!} x_1^{\zeta-1} + \frac{1}{(\zeta-3)!} x_1^{\zeta-3} x_2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Aus (28) und (29) folgt die gesuchte Charakteristik

$$\Phi_{\zeta,2n-\zeta} = \cdots + \left[\frac{1}{(\xi-2)!\,(2n-\xi)!} + \frac{1}{\xi!\,(2n-\xi-2)!}\right.$$
$$\left. - \frac{1}{(\xi-3)!\,(2n-\xi+1)!} - \frac{1}{(2n-\xi-1)!\,(\xi-1)!}\right] x_1^{2n-2}\,x_2 + \cdots \quad (30)$$

Durch Vergleich mit (24) erhält man

$$\chi^{(12)}_{\zeta,2n-\zeta} = (2n-2)!\,.\,[\text{Ausdruck von (30)}]. \quad (31)$$

Auf ähnliche Weise erhält man auch den Entartungsgrad:

$$f_{\zeta,2n-\zeta} \equiv \chi^{E}_{\zeta,2n-\zeta}$$

(für E gilt: $\alpha_2 = \cdots \alpha_{2n} = 0$, $\alpha_1 = 2n$).

Es ergibt sich:

$$f_{\zeta,2n-\zeta} = \frac{(2n)!\,(2n-2\xi+1)!}{\xi!\,(2n-\xi+1)!}$$

und nach leichter Rechnung

$$\frac{\chi^{(12)}_{\zeta,2n-\zeta}}{f_{\zeta,2n-\zeta}} = \frac{1}{2n-1}\left[\frac{\xi(\xi-1)}{n} + 2n - 2\xi + 1\right]. \quad (32)$$

In (21) hat man ${}^*\chi^{(12)}_{\zeta,2n-\zeta}$ und ${}^*f_{\zeta,2n-\zeta} = f_{\zeta,2n-\zeta}$ einzusetzen, d. h. den negativen Ausdruck (32). Tut man dies, so folgt für die Wechselwirkungsenergie

$$\boxed{D_{\zeta,2n-\zeta} = J_0 + \bar{J}_Q\,[\xi - (n-\xi)^2],} \quad (33)$$

ein Ergebnis, das wohl schwerlich einfacher sein kann. ξ durchläuft in (33) die Werte n, $n-1$, ... 2, 1, 0. Die Indizes an D sind dabei so zu verstehen, daß sie die partitio des reziproken Systems, für welches die Formel gilt, darstellen.

Die folgende Tabelle gibt den Hundschen Symmetriecharakter, den ξ-Wert und den Faktor von $\bar{J}_Q$ nach (33):

Symmetriecharakter	ζ	Faktor von $\bar{J}_Q$
$[\langle 1, \ldots\ldots n\rangle\langle n+1 \ldots 2n\rangle]$	n	n
$\langle 1, \ldots n-1\rangle\langle n \ldots\ldots 2n\rangle$	$n-1$	$n-2$
$\langle 1, \ldots n-2\rangle\langle n-1 \ldots 2n\rangle$	$n-2$	$n-6$
⋮		
$\langle 1, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2n\rangle$	0	$-n^2$

Besonders hingewiesen werde auf die einfache Rolle, die die Valenzzahl n auch in der Wechselwirkungsenergie spielt, vor allem, wenn $\zeta = n$. Der Zustand mit der Wechselwirkungsenergie

$$D_{n,\,n} = J_0 + n\bar{J}_Q$$

wird uns den Grundzustand der Moleküle liefern.

§ 6. Physikalische Diskussion und Beispiele. 1. Die Formel (33), § 5 liefert die Wechselwirkungsenergie zweier Systeme A und B im Abstand R mit je n Elektronen im antisymmetrischen Zustand. Zu einer physikalischen Diskussion ist die Kenntnis der Austauschintegrale $J_Q(R)$ erforderlich. Die Rechnung beim Wasserstoff (I) hat gezeigt, daß J_Q negativ ist und bei nicht zu kleinem R J_0 weit überwiegt. Bei sehr kleinem R überwiegt auf alle Fälle die in J_0 enthaltene Kernabstoßung. (J_0 ist das E_{11}, J_Q das E_{12} der Einleitung.) Wir werden wohl kaum fehlgehen, wenn wir — ohne zu rechnen — annehmen, daß die entsprechenden Integrale auch bei höheren Atomen dasselbe (negative) Vorzeichen und die gleiche Größenordnung wie beim Wasserstoff haben.

Damit können wir aber aus (33) sofort schließen, wie das qualitative Verhalten zweier Systeme A und B (jedes im antisymmetrischen Zustand) sein wird: Ist der Faktor von J_Q positiv, so erwarten wir Anziehung bis zu einem Minimum der Wechselwirkungsenergie, d. h. ein homöopolares Molekül (das Minimum der D-Kurve liefert Trägheitsmoment und Dissoziationsenergie); ist der Faktor von $\bar{J}_Q$ negativ, so erwarten wir elastische Reflexion. Insbesondere folgt, daß wir bei $\zeta = n$ stets einen Molekülzustand erhalten, und zwar den tiefsten, da der Faktor von $\bar{J}_Q$ nie größer als n sein kann. Physikalisch ist $\zeta = n$ ein Termsystem, wo die Elektronen von A die entgegengesetzte Spinrichtung wie die Elektronen von B haben. Damit ist die Vermutung von § 1 voll bestätigt; es lassen sich die wichtigsten homöopolaren Moleküle der Chemie deuten: N_2, O_2, Cl_2, F_2, NH_3, CH_4, ... usw. usw. Auf Beispiele können wir verzichten, da sie ausführlich bei F. London (l. c.) behandelt sind.

2. Außer dem Zustand $\zeta = n$ existieren aber noch weitere Molekülzustände, wenigstens wenn $n \geqq 3$, die aus den gleichen Systemen A und B im gleichen Zustand erzeugt werden können.

Als Beispiel wollen wir noch die homöopolaren Stickstoffverbindungen besprechen, N_2, NH_3 usw. Stickstoff hat drei Leuchtelektronen in der L_2-Schale, die L_1-Schale ist abgeschlossen. Diese drei

Elektronen können zusammen ein antisymmetrisches Termsystem bilden — ein Quartettsystem. Der Grundzustand des N-Atoms ist sogar ein Quartettzustand. Mit ihm kann ein zweites N-Atom (oder drei H-Atome) in Wechselwirkung treten.

In (33) ist $n = 3$ zu setzen. Der Faktor von $\bar{J}_Q$ kann die Werte annehmen

$$+3, \quad +1, \quad -3, \quad -9.$$

Wir werden also für D qualitativ die Kurven erwarten, wie sie in Fig. 1 gezeichnet sind. (Die Werte des Faktors von $\bar{J}_Q$ sind den Kurven beigefügt.) Zwei Termsysteme (für $\zeta = 3$ und 2) ergeben Molekülzustände, zwei (für $\zeta = 1$ und 0) ergeben nur elastische Reflexion. Alle vier Zustände kombinieren nicht miteinander, da sie verschiedenen Termsystemen angehören.

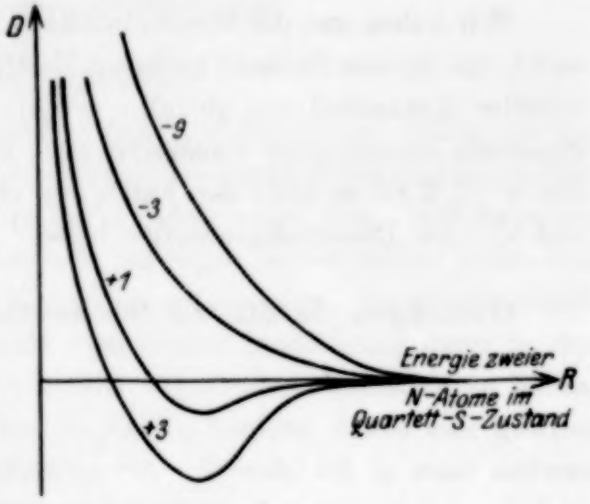


Fig. 1.

Solange J_0 gegenüber $\bar{J}_Q$ eine untergeordnete Rolle spielt, liegen die Kurven für $+3$ und $+1$ ähnlich. Die Dissoziationsenergie muß für die Kurve $+3$ etwa dreimal so groß sein wie für $+1$ (wenigstens in unserer Näherung).

Die Dissoziationsarbeit von N_2 beträgt nach H. Sponer* etwa 11,4 Volt. [Zwischenbemerkung: Demgemäß müßte in der Gleichgewichtslage $\bar{J}_Q$, wenn man J_0 einfach wegläßt, $11{,}4/3 = 3{,}8$ Volt sein. Bei H_2 war J_Q experimentell etwa 4 Volt ($J_0 = 0{,}5$ Volt), theoretisch etwa 2,8 Volt. $\bar{J}_Q$ hat tatsächlich bei N_2 die gleiche Größenordnung wie bei H_2.] Ferner fand H. Sponer** einen metastabilen Elektronenterm des N_2-Moleküls mit einer Anregungspannung von 8 Volt. Über die Dissoziationsenergie dieses Terms konnte experimentell noch nichts gesagt werden. Es spricht auch nichts dagegen, daß sie $11{,}5 - 8 = 3{,}5$ Volt ist. Es dürfte wohl wahrscheinlich sein, daß dieser Term den von unserer Theorie geforderten Molekülzustand der $+1$-Kurve darstellt (metastabil müßte dieser

* H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
** H. Sponer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 100, 1927.

sein!). Die auffallend gute Übereinstimmung der Dissoziationsarbeit von 3,5 Volt mit der theoretischen ist natürlich reiner Zufall — in Anbetracht unserer Vernächlässigungen; trotzdem möchten wir glauben, daß dieser Term mit dem theoretischen identisch ist. Entsprechendes müßte für NH_3 gelten.

Das Beispiel beansprucht besonderes Interesse, weil noch nie beobachtet wurde, daß zwei verschiedene Molekülzustände beim adiabatischen Auseinanderreißen in zwei gleiche Atome im gleichen Zustand übergehen. Die Theorie fordert dies z. B. für N_2, dagegen für keinen bisher experimentell untersuchten Fall.

Wir haben nur die Wechselwirkung zweier Systeme A und B untersucht, die in dem Zustand höchster Multiplizität waren [einreihiger irreduzibler Bestandteil von $\mathfrak{g}^{(1)}(n) + \mathfrak{g}^{(2)}(n)$]. Die übrigen irreduziblen Bestandteile können unter Umständen auch noch zu Molekülzuständen führen (bei $n \leqq 2$ ist es nicht der Fall!), die aber wahrscheinlich höher liegen und kleinere Dissoziationsenergie haben.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 25. Januar 1928.

Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen.

(Zweite, ausführlichere Mitteilung*.)

Von **A. E. Malinowski** in Jekaterinoslaw.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1928.)

Es wird über die neuen Versuche berichtet, welche zur Aufdeckung der Bewegungsgröße eines elektrischen Stromes angestellt wurden. Das negativ ausgefallene Resultat wurde theoretisch diskutiert und daraus der Schluß gezogen, daß die elektromagnetische Bewegungsgröße der leitenden Elektronen durch die Selbstinduktion nicht beeinflußt wird.

Historisches.

Der elektrische Strom wurde schon seit Faradays Zeiten als ein kinetischer Vorgang angesehen, obgleich dabei gar nicht genauer angegeben wurde, was gerade, und wo, im Leiter oder außer ihm, sich bewegen sollte. Die moderne Elektrodynamik hat einen Schritt weiter getan und nimmt an, daß das bewegliche Elektronen sein müssen, die sich innerhalb des Leiters bewegen. Man glaubt eine direkte Bestätigung dafür in den Versuchen von Tolman** und seinen Mitarbeitern gefunden zu haben, da sie ein Entstehen elektrischer Ströme in Leitern, denen man gewisse Beschleunigungen erteilte, entdeckten***. Obwohl ich in einer anderen Arbeit durch ausführliche Analyse dieser Versuche gezeigt habe, daß sie gar nicht so überzeugend sind, wie es gewöhnlich angenommen wird, kann man sich kaum eine ernstgemeinte Theorie der elektrischen Leitung denken, der nicht die Vorstellung von sich bewegenden Elektronen zugrunde läge. Als unmittelbare Folgerung davon erscheint aber die Behauptung, daß ein im Leiter entstandener Strom eine gewisse Bewegungsgröße haben muß. Um eine solche aufzudecken, ist von verschiedenen Forschern eine ziemlich große Anzahl von Versuchen angestellt worden, von denen aber keiner**** die Möglichkeit gibt, eine obere Grenze für die gesuchte Elektrizitätsträgheit zu bestimmen, wie man aus der folgenden kurzen Übersicht ersieht:

Maxwell erwähnt in seinem Kapitel „Mechanische Theorie des Elektromagnetismus“ † zwei Versuche, die er aber selbst grob nennt.

---

* ZS. f. Phys. **42**, 319, 1927.

** Phys. Rev. **8**, 97, 1916; **9**, 164, 1917; **21**, 525, 1923; **28**, 794, 1926.

*** Vgl. z. B. M. v. Laue, Handb. d. Radiol. **6**, 286, 1925.

**** Mit der Ausnahme vielleicht der erwähnten Tolmanschen Versuche.

† Treatise on Electr. and Magn. II, S. 211, 1892.

Der eine von ihnen bestand darin, daß man auf einem mit Spiegel versehenen feinen Draht eine Rolle mit horizontal liegenden Windungen aufhängte und dann ein Strom durch den Aufhängedraht und einen zweiten, in Quecksilber eingetauchten Draht zugeführt wurde. Während der Ein- und Ausschaltung wurde eine Drehung der Rolle erwartet. Mit dem zweiten Versuche beabsichtigte Maxwell eine gyroskopische Stromwirkung zu beobachten, indem er eine horizontale Rolle in schnelle Drehbewegung um ihre vertikale Achse versetzte und eine Ablenkung von der horizontalen Lage erwartete.

Beide Versuche fielen negativ aus, und Maxwell führt keine numerischen Daten an, nach denen man über die obere Grenze der Elektrizitätsträgheit urteilen könnte.

L. Lorenz* (Kopenhagen) und H. Hertz** haben versucht, die Existenz der Trägheit dadurch ans Licht zu bringen, daß sie beobachtete und berechnete Werte von Selbstinduktionskoeffizienten verglichen. Ihr Verfahren enthält aber, insofern es mit der Benutzung der Wheatstoneschen Brückenmethode verknüpft ist, folgenden Fehlschluß:

In der Versuchsanordnung von Hertz hatten alle vier Brückenzweige denselben Widerstand, und deshalb war auch die Stromstärke in ihnen die gleiche. Betrachten wir zwei im selben Punkt beginnende Brückenzweige, die von verschiedener Form und Länge und aus verschiedenem Material sein können, bezeichnen wir mit σ_1 und σ_2 ihre spezifischen Widerstände, so finden wir für den Wert der kinetischen Energie der Elektrizität in ihnen

$$\varepsilon_1 = \tfrac{1}{2} n_1 \mu f_1 l_1 v_1^2, \qquad \varepsilon_2 = \tfrac{1}{2} n_2 \mu f_2 l_2 v_2^2,$$

oder, wegen der Beziehung $i = \varepsilon n f v$,

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = \frac{i^2 \mu l_1}{\varepsilon^2 n_1 f_1} : \frac{i^2 \mu l_2}{\varepsilon^2 n_2 f_2},$$

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = \frac{l_1}{n_1 f_1} : \frac{l_2}{n_2 f_2}.$$

Da die Zweigwiderstände gleich sind, folgt daraus

$$\frac{\sigma_1 l_1}{f_1} = \frac{\sigma_2 l_2}{f_2}$$

und somit

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sigma_2 n_2}{\sigma_1 n_1}.$$

---

* Wied. Ann. 7, 161, 1879.

** Ebenda 10, 414, 1880.

Dieses Verhältnis wird gleich 1, wenn

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_2}{n_1}. \tag{1}$$

In diesem Falle sind die kinetischen Elektrizitätsenergien der beiden Zweige und daher auch die elektromotorischen Kräfte der Selbstinduktion gleich groß, und da sie auf das Galvanometer in entgegengesetzten Richtungen wirken, wird es gar keinen Ausschlag geben. Mit anderen Worten: Gilt die Bedingung (1), so mußten die Versuche von Hertz, ganz unabhängig von der Größe der Elektrizitätsträgheit, ein negatives Resultat ergeben.

Nun ist aber diese Bedingung eine Grundgleichung der modernen Leitungstheorien, deshalb können auch die Versuche von Hertz keine obere Grenze für die Elektrizitätsträgheit aufstellen. Dieser schwache Punkt der Versuchsanordnung wurde schon von Hertz selbst bemerkt, obwohl er die obige Rechnung nicht angegeben hat.

Was die Methode von Lorenz anbetrifft, die in einer Bestimmung von Perioden elektrischer Schwingungen besteht, so enthält sie zu unzuverlässige Werte der Kapazität des verwendeten Systems, um zu irgendwelchem positiven Ergebnis zu führen.

In einer zweiten Arbeit versuchte H. Hertz* eine Ablenkung des elektrischen Stromes, verursacht durch Drehung einer leitenden Platte um die zu ihr senkrechte Achse, zu bestimmen. Dabei sollte die frei bewegliche Elektrizität Coriolisbeschleunigungen erhalten, die, wie Hertz bemerkt, denen, welche die Richtung der Passatwinde bedingen, ähnlich sein müssen.

Aus den negativen Ergebnissen dieser Versuche berechnet Hertz die obere Grenze der Elektrizitätsträgheit, was, in der modernen physikalischen Sprache ausgedrückt,

$$\frac{\mu}{\varepsilon} < 1{,}73 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{CGS} \tag{2}$$

besagt. (Nach unseren Anschauungen über leitende Elektronen ist $\frac{\mu}{\varepsilon} = 5{,}66 \cdot 10^{-8}$.)

Tatsächlich können aber die genannten Versuche gar nicht zur Aufstellung einer oberen Grenze, sei sie noch so bedeutend hoch, wie es (2) angibt, dienen, wie folgende Betrachtungen erweisen: Eigentlich hat

* Wied. Ann. **14**, 581, 1881.

Hertz versucht, eine Art des damals neu entdeckten Effekts von Hall (1879) zu beobachten, nur sollte die Ablenkung nicht durch ein Magnetfeld, sondern durch Coriolisbeschleunigungen verursacht werden. Freilich scheint die enge Beziehung zwischen seinen und den Hallschen Versuchen Hertz selbst unbekannt geblieben zu sein. Indessen verträgt sich die Größenordnung und zuweilen auch das Vorzeichen des Hallschen Effekts gar nicht mit einer so grobmechanischen Vorstellung von der Ablenkung frei beweglicher Elektrizität, wie sie Hertz in seiner Berechnung benutzt, deshalb könnten auch seine Versuche höchstens auf eine Nichtablenkbarkeit der Stromlinien im Leiter deuten, nicht aber ein Kleinsein oder gar Fehlen der Elektrizitätsträgheit bezeugen.

A. Garbasso* erzeugte einen Strom in einem an feinem Kokonfäden zwischen zwei vertikalen Elektromagnetpolen aufgehängten Silberringe und suchte das Drehmoment des Stromes während Ein- und Ausschaltung des Magnetfeldes zu bestimmen. Seine Versuche wurden aber von Grund aus falsch geführt, da er, statt den Dreheffekt beim Entstehen des Stromes, der dann während der ganzen Beobachtungszeit ununterbrochen fließen sollte, oder bei seinem Verschwinden entdecken zu wollen, eine Drehung des Ringes unter der gesamten Wirkung des Ein- und Ausschaltungseffekts zu bemerken suchte. Die mechanischen Antriebe während des Stromentstehens und Verschwindens wirken entgegengesetzt und müssen sich deshalb wechselseitig aufheben, so daß auch die Versuche von Garbasso nicht zu einer Aufdeckung oder Abschätzung der Elektrizitätsträgheit dienen können.

W. S. Day** ließ einen Strom durch einen senkrecht aufgehängten Aluminiumstab fließen, um das durch ihn um die Achse des Leiters verursachte Drehmoment zu beobachten. Das negative Versuchsergebnis ist nach den modernen Anschauungen selbstverständlich, da wir keine Drehung irgendwelcher Massen um die Leiterachse während des Stromdurchganges voraussetzen.

De Heen*** beschreibt Versuche mit einer Nadel, deren beide Enden in derselben Richtung gebogen und in Quecksilberschalen, die zur Stromleitung dienten, eingetaucht wurden, und einer horizontalen Spirale die er an einem Faden mit Quecksilberkontakten aufgehängt hatte.

---

* Cim. (5) **1**, 401, 1901.

** Phys. Rev. **15**, 154, 1902.

*** Prodrome de la Theorie Mec. . . ., Bruxelles 1903, S. 43; La matière . . ., Bruxelles 1905, S. 24.

De Heen meinte ein positives Ergebnis erzielt zu haben, doch ist sein Resultat nur durch Versuchsfehler erklärbar, wie es R. Gans* ausführlich gezeigt hat.

Nichols** bezweckte durch schnelle Drehung einer Aluminiumkreisscheibe, die im Metall frei beweglichen Teilchen — „Ionen", wie er sie nannte — zum Rande der Scheibe abzudrängen, um eine Potentialdifferenz zwischen Zentrum und Peripherie dadurch hervorzurufen. Zu ihrer Beobachtung wurden bewegliche Aluminiumbürstenkontakte benutzt und mit einem Galvanometer verbunden. Eine Anordnung solcher Art, mit beweglichen Kontakten, konnte aber keine genügende Versuchsgenauigkeit gewähren, und das Galvanometer schlug ganz unregelmäßig bis zu 500 Skalenteilen aus. Deshalb konnte Nichols aus seinen zahlreichen Versuchen nur den einzigen Schluß ziehen, daß die Masse der „Ionen" kleiner als die der Wasserstoffatome sein muß.

Man kann die allgemeine Bemerkung machen, daß in all den Fällen, wo Versuche angestellt werden, um in Leitern durch Beschleunigung erzeugte Ströme zu entdecken, negative Resultate keineswegs auf ein Fehlen oder eine Kleinheit der Elektrizitätsträgheit zurückzuführen sind, da solche Versuchsergebnisse eine eindeutige Beurteilung nicht bedingen, wie es schon bei der Besprechung der negativen Ergebnisse des zweiten Hertzschen Versuchs hervorgehoben wurde. Deshalb kann auch aus den Nicholsschen Versuchen, von ihrer Ungenauigkeit abgesehen, nicht über eine Grenze auf die Elektrizitätsträgheit geschlossen werden, da man die Versuchsresultate nur dann zu einer Berechnung benutzen kann, wenn man bestimmte Annahmen über den Leitungsvorgang (Elektronengas) macht und das Ergebnis im Falle anderer Voraussetzungen (z. B. nach der Dipoltheorie von J. J. Thomson) ungültig wird.

Nur wenn derartige Versuche ein positives Resultat ergeben, welches durch sachfremde Beeinflussung nicht verursacht werden kann, hat man Grund, auf ein Hervortreten der Elektrizitätsträgheit zu schließen.

Über solche positiven Ergebnisse berichten Tolman und seine Mitarbeiter in der Beschreibung einer ganzen Reihe von sorgfältig durchgeführten Versuchen. Wir wollen hier die Frage nach der Zuverlässigkeit dieser Resultate nicht erörtern und machen nur die Bemerkung, daß diese Arbeiten jedenfalls die einzigen dieser Art sind, die ihre Grundbedeutung bis jetzt nicht verloren haben. Aber nicht nur Mangel an Arbeiten auf

* Ann. d. Phys. (4) **62**, 323, 1920.
** Phys. ZS. **7**, 640, 1906.

diesem wichtigen Gebiete haben den Verfasser zu den unten beschriebenen Versuchen bewogen. Die klassische Elektrodynamik, vertreten von Abraham* und Lorentz**, erblickt die Ursache der Selbstinduktion in einer Zunahme der Trägheit von Elektronen, die ein gemeinsames System sich bewegender Ladungen bilden, und deshalb müssen Elektronen in Leitern mit größerer Selbstinduktion eine viel größere Trägheit (Masse) als die freien Elektronen haben. Dem Verfasser sind aber irgendwelche Arbeiten, die eine Untersuchung dieser neuen und wichtigen Seite der Frage nach der Trägheit der leitenden Elektronen bezweckt hätten, gar nicht bekannt. Es ist leicht, durch Rechnung zu zeigen, daß die Versuche von Tolman einen derartigen Massenzuwachs, wenn auch ein solcher statthat, nicht zu erkennen erlauben, da der Einfluß der Selbstinduktion aus dem Resultat der endgültigen Berechnung der Impulswirkung der Widerstandskräfte verschwinden muß.

Das gesetzte Ziel könnte man eher auf dem von Maxwell eingeschlagenen Wege erreichen, nämlich durch Versuche mit einem leicht beweglichen Leiter, in dem ein Strom entsteht. Wie weiter auseinandergesetzt wird, muß die Trägheit des Elektronensystems (im Abraham-Lorentzschen Sinne) groß genug sein, daß man die mechanische Impulswirkung, die dem Leiter bei dem Vorgang des Stromentstehens erteilt wird, bemerken kann. Um diese mechanische Wirkung aufzudecken, wurden die unten beschriebenen Versuche angestellt.

Theorie.

Grundlinien. Die klassischen Theorien führen für den spezifischen Widerstand zu einem Ausdruck von der Form

$$\varrho = \text{const}\,\frac{\mu\,\bar{v}}{n\,\varepsilon^2\,\lambda}, \tag{3}$$

wo ε und μ die Ladung bzw. Masse des Elektrons, n die Durchschnittszahl der ungebundenen Elektronen in 1 cm³ des Matalls, $\bar{v}$ die Durchschnittsgeschwindigkeit der ungeordneten Bewegung und λ die mittlere Weglänge bedeuten.

Uns an keine der existierenden Theorien völlig anlehnend, können wir zu einem Ausdruck derselben Form gelangen, indem wir den Stromanwachsprozeß in einem Leiter mit bestimmtem Gesamtwiderstand R und Selbstinduktion L untersuchen. Dieselbe Methode können wir dann

* Theorie d. Elektriz. **2**, 162, 1905.
** The Theory of Electr. 1909. S. 48.

anwenden, um die Bewegungsgröße der Elektronen, d. h. die Impulswirkung des Stromes bei seiner Entstehung zu ermitteln. Unsere Anhaltspunkte werden sich dabei wenig von den üblichen unterscheiden; wir nehmen nämlich an, daß in 1 cm^3 des Metalls die Atome durchschnittlich p Elektronen in einer Sekunde mit einer im allgemeinen ungeordnet gerichteten Geschwindigkeit

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$$

hinausschleudern.

Unter dem Einfluß der elektromotorischen Kraft fügt sich der Geschwindigkeit v_i eine im Vergleich mit ihr geringe Komponente, die dem Strome entgegengerichtet ist, hinzu; es sei u_n ihre Durchschnittsgröße, wobei $u_n < v_i$ ist.

Durch diese Größe wird die durchschnittliche Bewegungsgeschwindigkeit im Elektronensystem bei einem stationär gewordenen Strome bestimmt.

Hier wollen wir folgende Eigentümlichkeit unserer Darstellungsweise betonen. Wir werden ganz außer Betracht lassen, worin gerade dieser Einfluß der elektromotorischen Kraft besteht — ob in der Beschleunigung der frei beweglichen Elektronen, oder im Drehen der Dipole um einen gewissen Winkel, oder ähnlichem —, da es sich zeigt, daß man auch ohne Kenntnis der übrigen Verhältnisse zum Ausdruck (1) gelangen kann, indem man sich nur des Satzes der Erhaltung der Energie bedient und die elektrodynamische Gleichung für den noch entstehenden Strom verwendet.

Ohne Einwirkung der elektromotorischen Kraft beträgt der Durchschnittswert von v_x:

$$\bar{v}_x = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} v_{ix}}{n} = \bar{v}_y = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} v_{iy}}{n} = \bar{v}_z = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} v_{iz}}{n} = 0. \qquad (4)$$

Bei stationär gewordenem Strome fällt der mittlere Wert der Komponente nach einer bestimmten Richtung, z. B. nach der x-Achse, von Null verschieden aus:

$$\bar{v}_x = \frac{\sum_{i=1}^{n} v_{ix}}{n} = u_n;$$

die übrigen verschwinden wie zuvor:

$$\bar{v}_y = \bar{v}_z = 0.$$

Wenn nicht die Selbstinduktion aufträte, hätte $\bar{v}_x$ mit einem Male den Wert u_n, der dem stationär gewordenen Zustande entspricht, angenommen.

In Wirklichkeit wächst aber der Strom allmählich an, so daß am Anfang

$$\bar{v}_x = u,$$

wo u kleiner als u_n ist und sich zwischen 0 und u_n in dem Maße, wie die Stromstärke zunimmt, verändert. Den Stromentstehungsvorgang werden wir uns folgendermaßen vorstellen: Jedes Elektron hat im Augenblick, wo es das Atom verläßt, ein und dieselbe Geschwindigkeitszusatzkomponente u_n, die während der ganzen Wirkungszeit der elektromotorischen Kraft unverändert bleibt, ebenso wie die Zahl p der hinausgeschleuderten Elektronen.

Die Abnahme dieser gerichteten Geschwindigkeit von u_n bis u während der Stromentstehungsperiode geschieht aber deswegen, weil sich einzelne Elektronen zum System der sich in gemeinschaftlicher Richtung bewegenden gesellen. Dieses System hat eine Trägheit, die bedeutend größer ist als die Summe der Trägheiten einzelner Elektronen, und das ist der Grund, weshalb ein momentanes Entstehen des Stromes verhindert wird.

Um diese Trägheit (außer dem Ohmschen Widerstand) zu überwinden, leistet die elektromotorische Kraft Arbeit, bis sie dem Elektronensystem die ganze Bewegungsgröße, welche der schon entstandene Strom haben muß, erteilt.

Diese Anschauung ist eine Folgerung der klassischen Elektronentheorie und wurde zuerst in den Arbeiten von Abraham und Lorentz festgelegt.

Auf Grund dieser Vorstellungen werden wir zunächst versuchen, die während des Stromanwachsens angehäufte elektromagnetische Energie zu berechnen. Setzen wir sie dann gleich $\frac{L_i^2}{2}$, so werden wir auf den oben angegebenen Ausdruck für den spezifischen Widerstand geführt.

Elektromagnetische Stromenergie. Aus unseren Ausführungen folgt, daß die Stromdichte

$$j = n \cdot \varepsilon \cdot \bar{u}$$

ist, wo $n = p \cdot \tau$, ε die Ladung, $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeitskomponente des Elektronensystems und τ die durchschnittliche Existenzdauer in freiem Zustand bedeutet.

Bei der Stromentstehung wächst seine Dichte allmählich von Null bis zu einer Normalgröße j_n, die dem stationär gewordenen Zustand entspricht. Da die Zahl n konstant bleibt, muß $\bar{u}$ nach demselben Gesetz von Null bis zu seiner Normalgröße u_n wachsen. Während der Strom-

anwachsperiode verliert jedes einzelne Elektron, indem es sich dem System angliedert, einen Teil seiner Individualgeschwindigkeit u_n, die es im Augenblick des Atomverlassens hatte, und bereichert damit das System. Die elektromagnetische Stromenergie E wird sich auf Kosten der Verminderung der kinetischen Individualenergie

$$E_i = \frac{\mu \cdot v_i^2}{2}$$

der Elektronen, wo μ die Masse eines einzelnen Elektrons,

$$\mu = 9 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{g},$$

und v_i seine Bewegungsgeschwindigkeit bedeutet, allmählich anhäufen.

Beim Fehlen der elektromotorischen Kräfte ist

$$E_i = \frac{\mu}{2}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2).$$

Bei der Mitwirkung derselben werden die Geschwindigkeitskomponenten des Elektrons

$$v_{ix} + u_n,\ v_{iy},\ v_{iz},$$

und seine kinetische Energie:

$$E_i' = \frac{\mu}{2}[(v_{ix} + u_n)^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2] = \frac{\mu_i}{2}[v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2 + u_n^2 + 2v_{ix} \cdot u_n].$$

Der mittlere Wert für E_i' wird in bezug auf (4)

$$\overline{E_i'} = \overline{E_i} + \frac{\mu}{2} u_n^2,$$

falls $\overline{E_i}$ die Durchschnittsenergie der ungeordneten Bewegung der Elektronen bezeichnet.

Während der Stromanwachsperiode hat das Elektronensystem eine Komponente der Durchschnittsgeschwindigkeit u kleiner als u_n, und deshalb wird die Durchschnittsenergie eines einzelnen Elektrons nach dem Anschluß an das System

$$\overline{E_i''} = \overline{E_i} + \frac{\mu u^2}{2}$$

kleiner als $\overline{E_i'}$ werden.

Der durchschnittliche Verlust der kinetischen Energie eines einzelnen Elektrons beträgt

$$\overline{E_i'} - \overline{E_i''} = \frac{\mu}{2} u_n^2 - \frac{\mu}{2} u^2. \qquad (5)$$

Nach unserer Auffassung muß man die Energiemenge (5) zugunsten der Zunahme der elektromagnetischen Stromenergie während der Dauer T

seines Anwachsens von der Energie eines hinausgeschleuderten Elektrons abziehen.

Es sei die Zeit t von dem Eingriffsmoment der elektromotorischen Kraft ab gezählt. Die veränderliche Geschwindigkeit u des Elektronensystems wird der im gegebenen Augenblick vorhandenen Stromdichte j proportional bleiben:

$$u = q \cdot j, \tag{6}$$

wenn wir zur Abkürzung

$$q = \frac{1}{n\varepsilon}$$

setzen. Die Zahl der während eines unendlich kleinen Zeitelements dt in einem Kubikzentimeter des Metalls hinausgeworfenen Elektronen beträgt

$$dp = p \cdot dt, \tag{7}$$

und diese werden nach Anschluß an das System, laut Gleichung (5), die kinetische Energie

$$dE = \frac{\mu \cdot (u_n^2 - u^2) \cdot p \cdot dt}{2} = dE_m,$$

wo dE_m der Zunahme der elektromagnetischen Stromenergie gleich ist, verlieren.

Für die elektromagnetische Energie des Stromes erhalten wir nach Integration den Ausdruck

$$E_m = \frac{\mu}{2} \int_0^T u_n^2 \cdot p \cdot dt - \frac{\mu}{2} \int_0^T u^2 \cdot p \cdot dt. \tag{8}$$

Das erste Glied in (8) ist, kraft unserer Bedingungen, einfach gleich

$$\frac{\mu}{2} \cdot p \cdot u_n^2 \cdot T,$$

um aber das zweite zu berechnen, muß man sich des Gesetzes der Geschwindigkeitsänderung des Elektronensystems während des Stromentstehens bedienen.

Die Stromdichte j verändert sich nach dem Gesetz

$$j = j_n \left(1 - e^{-\frac{R}{L} t}\right), \tag{9}$$

wo j_n die Stromdichte in stationär gewordenem Zustande, R den Widerstand des Leiters und L seine Selbstinduktion bezeichnen.

Mittels (8) und (9) finden wir jetzt für den Wert des zweiten Integrals

$$\frac{\mu}{2} \cdot p \cdot q^2 \cdot j_n^2 \left\{ T + \frac{2L}{R} \left| e^{-\frac{R}{L} t} \right|_0^T - \frac{L}{2R} \left| e^{-\frac{2R}{L} t} \right|_0^T \right\}.$$

Wenn wir ihn von dem des ersteren abziehen, (6) berücksichtigen und die obere Integrationsgrenze unendlich groß, $T = \infty$ setzen, so erhalten wir

$$E_m = \frac{\mu}{2} \cdot p \cdot q^2 \cdot j_n^2 \left[\frac{2L}{R} - \frac{L}{2R} \right] = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{L}{R} \cdot p \cdot q^2 \cdot j_n^2.$$

Somit haben wir, den Wert von q aus (6) einsetzend, für die elektromagnetische Energie eines Kubikzentimeters den Ausdruck

$$E_m = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{L}{R} \cdot \frac{p \cdot j_n^2}{n^2 \cdot \varepsilon^2},$$

und für die gesamte elektromagnetische Energie E_m' eines Leiters der Länge l und der Querschnittsgröße f

$$E_m' = E_m \cdot f \cdot l = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{L}{R} \cdot \frac{p}{n^2 \varepsilon^2} \cdot j_n^2 \cdot f \cdot l.$$

Andererseits ist

$$E_m' = \frac{L \cdot i_n^2}{2} = \frac{L \cdot j_n^2 \cdot f^2}{2}.$$

Daraus folgt

$$\varrho = \frac{R \cdot f}{l} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mu \cdot p}{n^2 \cdot \varepsilon^2}. \qquad 10$$

Aus (10) ist es schon leicht, den klassischen Ausdruck (3) der Elektronenleitungstheorien abzuleiten; wenn man bemerkt, daß $n = p \cdot \tau$ und die Existenzdauer des Elektrons in ungebundenem Zustand $\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}}$ beträgt, dann ist

$$p = \frac{n \cdot \bar{v}}{\lambda} \qquad (11)$$

und

$$\varrho = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mu \cdot \bar{v}}{\varepsilon^2 \cdot n \cdot \lambda}. \qquad (12)$$

Wir finden, den Ausdruck (12) mit (3) vergleichend, daß unsere Theorie für die Konstante den Wert $\frac{3}{2}$ ergibt, der mit der Rieckeschen Theorie übereinstimmt.

Es kann auf den ersten Blick scheinen, als ob unsere Rechnung so durchgeführt worden wäre, wie wenn die elektromagnetischen Kräfte, bis der Strom stationär wird, nur um die Trägheit des Systems zu überwinden, Arbeit zu leisten hätten, während dem Energieaufwand wegen des Ohmschen Widerstandes nicht Rechnung getragen würde. In Wirklichkeit ist aber der genannte Umstand dadurch in impliziter Form in Betracht gezogen worden, daß die Geschwindigkeit der die Atome ver-

lassenden Elektronen ihrer durchschnittlichen Bewegungsgeschwindigkeit u_n bei stationär gewordenem Strome gleichgesetzt wurde.

Man kann die tatsächliche Elektronengeschwindigkeit im Augenblick des Auswurfs für größer als u_n halten, der Ohmsche Widerstand verkleinert sie sodann bis u_n. Nur um unser Schema nicht zu komplizieren, haben wir die vorangehenden Rechnungen mit dieser schon verminderten Größe u_n durchgeführt.

Die Bewegungsgröße. In ähnlicher Weise kann man auch die Bewegungsgröße des Elektronensystems eines entstandenen Stromes bestimmen. Der Verlust dJ, der Bewegungsgröße der einzelnen Elektronen in 1 ccm des Metalls und die Zunahme derselben bei dem Elektronensystem beträgt für den unendlich kleinen Zeitraum dt

$$dJ_1 = \mu (u_n - u) . p . dt,$$

oder nach (6):

$$dJ_1 = \mu . p . q . (j_n - j) . dt,$$

und wegen (9):

$$dJ_1 = \mu . p . q . j_n . e^{-\frac{R}{L} t} . dt.$$

Somit ist die Gesamtzunahme der Bewegungsgröße eines Kubikzentimeters des Elektronensystems

$$J_1 = \mu . p . q . j_n . \int_0^\infty e^{-\frac{R}{L} t} dt = \mu . p . q . \frac{L}{R} . j_n,$$

und da

$$q = \frac{1}{n \varepsilon}, \; p = \frac{n . \bar{v}}{\lambda}$$

ist,

$$J_1 = \frac{\mu}{\varepsilon} . \frac{\bar{v}}{\lambda} . \frac{L}{R} j_n. \tag{13}$$

Für die Änderung J der Bewegungsgröße des Elektronensystems im ganzen Leiter erhalten wir den Ausdruck

$$J = \frac{\mu}{\varepsilon} . \frac{\bar{v}}{\lambda} . \frac{L}{R} . j_n . f . l,$$

oder, wenn man $f . j_n = i$ setzt,

$$J = \frac{\mu}{\varepsilon} . \frac{\bar{v}}{\lambda} . \frac{L}{R} . i . l, \tag{14}$$

wo i die Stärke des im Leiter entstandenen Stromes bedeutet.

Wir stellen uns jetzt einen im Raum isolierten Metallring von der Länge l vor, der nur inneren Kräften unterworfen sei, und in dem ohne äußeren Stoß ein Strom i entstehe.

Das mechanische System, welches aus den Atomen, den Metallionen und den frei gewordenen Elektronen besteht, hatte vor dem Stromentstehen nur ungeordnete innere Bewegungen seiner Teilchen, und das Moment seiner gesamten Bewegungsgröße um die Ringachse hatte den Wert Null.

Das Moment der Bewegungsgröße der Elektronen, die vor der Stromentstehung dem System angehörten, war auch gleich Null gewesen, nachdem aber der Strom entstanden ist, erhielt es den Wert rJ, wo r den Ringradius bedeutet. Folglich muß der im Ringe von der Masse M und der Länge l entstandene Strom, laut des Satzes der Erhaltung des Moments der Bewegungsgröße, dem Ringe eine Geschwindigkeit erteilen, die der Elektronengeschwindigkeit entgegengesetzt ist (d. h. in der Stromrichtung im üblichen Sinne geschieht), und die den Wert

$$U = \frac{1}{M} \cdot \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot \frac{\bar{v}}{\lambda} \cdot \frac{L}{R} \cdot i \, l \tag{13}$$

hat. Wir nehmen z. B. die der weiter unten beschriebenen experimentellen Anordnung angehörenden Daten:

$$L = 42{,}4\,\text{cm}, \quad R = 1{,}69 \cdot 10^{-9}\,\Omega = 1{,}69 \cdot 10^{7}\,\text{CGSM}, \quad i = 0{,}54\,\text{Amp.} = 0{,}054\,\text{CGSM}, \quad M = 4{,}9\,\text{g}, \quad l = 2\pi \cdot 1{,}2\,\text{cm}.$$

Setzt man

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}77 \cdot 10^{7}, \quad \lambda = 3 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

so erhält man

$$U = 4 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{v}\,\text{cm/sec}.$$

Nimmt man an, die Geschwindigkeit der ungeordneten Bewegung der Elektronen sei von der Größenordnung 10^7 cm/sec, so ergibt sich für die Geschwindigkeit des Ringes eine Größenordnung 4 cm/sec.

Das Kraftantriebsmoment, das dem Ringe erteilt wird, muß

$$rJ = MUr = 2{,}32 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{v}$$

sein. Die Größe der Impulswirkung bleibt auch dann noch der Beobachtung vollständig zugänglich, wenn man annimmt, λ sei der oberen Grenze ($\lambda = 10^{-6}$ cm) der von den Elektronentheorien der elektrischen Leitung zugelassenen Werte gleich, was das Kraftantriebsmoment nur um

$$\frac{10^{-6}}{3 \cdot 10^{-8}} = 33{,}3\,\text{mal}$$

verkleinert.

Ergänzende Bemerkungen. In der entwickelten Theorie der Impulswirkung scheinen einige Einschränkungen ohne Belang zu sein. So haben wir z. B. angenommen, daß die Elektronen schon im Augenblick

des Austritts aus dem Atom die mittlere Geschwindigkeitskomponente u_n nach einer bestimmten Richtung haben.

Nach der Theorie der freien Elektronen wächst eine derart gerichtete Geschwindigkeit allmählich während der Existenzdauer der Elektronen in ungebundenem Zustand. Dieser Unterschied bedingt keine wesentlichen Änderungen in der Berechnung der Impulswirkung; es genügt unter der Geschwindigkeit u die tatsächlich vorhandene Durchschnittsgeschwindigkeit der gerichteten Bewegung zu verstehen, welche die Elektronen während der Wanderung von einem Atom zum anderen erhalten, und unter u_n die Durchschnittsgeschwindigkeit, welche sie besäßen, wenn die Selbstinduktion gefehlt hätte.

Um die Rechnung mit Durchschnittsgrößen zu führen, muß man nur die Zeitelemente dt, in die wir den Prozeß des Stromanwachsens um der Integration willen eingeteilt hatten, beträchtlich größer als die Übertrittsdauer des Elektrons

$$t = \frac{\lambda}{v}$$

nehmen, was durchaus zulässig ist, da das Stromentstehen einen im Vergleich mit den Zwischenatomwanderungszeiten der Elektronen sehr langsamen Vorgang bildet.

Unwesentlich erscheint auch der Umstand, daß die Elektronen in unserer Theorie die einen Atome verlassen und sich anderen wieder anschließen.

Man kann zu denselben Beziehungen kommen, wenn man unter p einfach die Durchschnittszahl der Zusammenstöße eines Elektrons in 1 sec versteht, in der Voraussetzung, daß jeder Zusammenstoß die gerichtete Geschwindigkeit völlig zerstört (Schema von Drude-Thomson).

Es erscheint notwendig, noch auf eine Einzelheit unserer Theorie einzugehen. Die letztere wurde den Verhältnissen des Experimentierens angepaßt, so daß die Gleichung (15) in Voraussetzung eines in sich geschlossenen mechanischen Systems, und folglich auch nur innerer elektromotorischer Kräfte (Thermostrom im erwärmten Ringe) abgeleitet wurde.

Elektromagnetische Impulswirkung von Abraham. Abraham* gibt auf Grund der allgemeinen elektrodynamischen Gleichungen folgende Beziehung zwischen der Bewegungsgröße G des Systems der freien Elektronen und ihrer elektromagnetischen Energie T an:

$$2T = (v \,.\, G), \tag{16}$$

* l. c.

wo der Vektor v die allen Elektronen gemeinschaftliche Geschwindigkeit darstellt und die Klammern auf skalare Multiplikation deuten.

Mit anderen Worten: die Bewegungsgröße des Systems der freien Elektronen befindet sich in demselben Verhältnis zu ihrer elektromagnetischen Energie, wie die Bewegungsgröße

$$G = m \,.\, v$$

der gewöhnlichen Masse zu ihrer kinetischen Energie

$$T = \frac{m v^2}{2}.$$

Die Gleichung (16) entscheidet somit im allgemeinsten Falle die Frage nach der Bewegungsgröße des Systems der Elektronen, welche, wenn man sie als frei annimmt, den Strom im Leiter übertragen, und daher auch die Frage nach der mechanischen Impulswirkung beim Stromentstehen.

Die elektromagnetische Stromenergie ist

$$T = \frac{L i^2}{2},$$

daher muß die gesamte Impulswirkung $J = G$ den Wert

$$J = \frac{L i^2}{u_n} \tag{17}$$

haben.

Die äußere Form der von uns für J gefundenen Gleichung (14) unterscheidet sich stark von (17); wenn man aber statt des Gesamtwiderstandes R seinen Ausdruck

$$R = \varrho \frac{l}{f}$$

einführt und

$$\varrho = \frac{2}{3} \frac{\mu \,.\, \bar{v}}{\varepsilon^2 \,.\, n \,.\, \lambda}$$

nach (12) setzt, so findet man mit Hilfe einfacher Umgestaltungen

$$J = \frac{2}{3} \frac{L i^2}{u_n}. \tag{18}$$

Wenn man jetzt die Ausdrücke (17) und (18) für die Impulswirkung des Stromes vergleicht, so findet man, daß der Unterschied zwischen ihnen im numerischen Koeffizienten $\frac{2}{3}$ besteht, den man den Ungenauigkeiten, welche wir bei der Berechnung der Durchschnittsgrößen zuließen, zuschreiben muß.

Die Versuchsanordnung. Wenn man die Impulswirkung des Stromes nach (15) berechnet, ersieht man, daß ihre Größe der Beobachtung

leicht zugänglich sein müsse. Indessen sind uns Anzeichen von Erscheinungen solcher Art gar nicht bekannt, obwohl zu ihrer Aufdeckung, wie oben erwähnt, mehrmals Versuche angestellt wurden. Deshalb konnte man schon zuvor erwarten, daß der beabsichtigte Versuch auch verneinend ausfallen wird, und es erschien notwendig, der Anordnung einen noch höheren Grad von Empfindlichkeit zu verleihen, als es die Formel (15) verlangt. Außerdem war es wünscheswert, den Versuch so anzuordnen, daß der Strom in einem frei im Raume befindlichen System, ohne mechanische Einwirkungen von und Beziehungen zu der Außenwelt, entstehe.

Diesen Anforderungen genügt bis zu einem gewissen Grade folgendes Schema, das von uns gewählt wurde.

Ein Ring, dessen eine Hälfte aus Kupfer, die andere aus Wismut bestand, wurde im hochevakuierten Raume an einem dünnen Faden aufgehängt und in ihm durch Erwärmen der Lötstellen mittels einer Bogenlampe ein Thermostrom erzeugt. Damit wurden jeder feste Anschluß und irgendwelche merkliche Stöße vermieden, und da der Raum sehr hoch evakuiert wurde, blieben auch alle radiometrischen Wirkungen aus. Die Drehung des Ringes wurde, wie üblich, mittels Spiegels und Fernrohrs beobachtet.

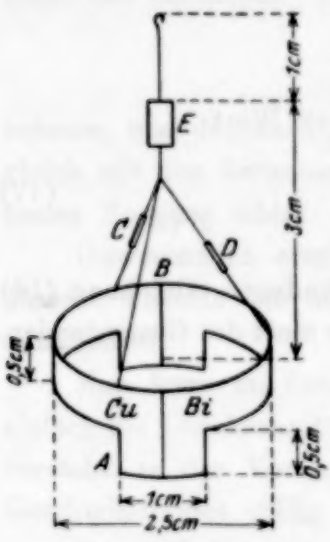


Fig. 1. Gesamtansicht des verlöteten Ringes.

Die Vorsprünge *A* und *B* wurden vorgesehen, um, während der Bestrahlung einer der beiden Lötstellen, die andere vor Erwärmung durch zerstreutes Licht zu schützen.

Die Form und die Dimensionen des Ringes. Die eine Hälfte des Ringes wurde (Fig. 1) aus einem Kupferstreifen *AB* 0,5 mm breit und 0,1 cm dick angefertigt. Nur an seinen Enden *A* und *B* hatte der Streifen je 1 cm Breite.

Der Kupferstreifen wurde, nachdem man ihn zu einem Halbzylinder zusammengebogen hatte, in eine für den Ring vorbereitete Gipsform eingelegt und die andere Hälfte mit geschmolzenem Wismut gefüllt. Die Wismuthälfte enhielt somit dieselbe Größe wie die kupferne. Der äußere Durchmesser des fertigen Ringes betrug 2,5 cm, der innere 2,3 cm. Der Ring wurde mit Hilfe von drei dünnen Küpferdrähten an einem kleinen Kupferstab befestigt, der mit einem Haken und dem Spiegel *E* versehen war. Um eine Ableitung des Stromes in die Kupferdrähte zu verhindern, genügte es, zwei von ihnen (*C* und *D*) zu zerschneiden und ihre Enden in dünne Glasröhren einzuschmelzen.

Der Ring wurde sodann an einem Wolframfaden, 0,017 mm stark und 24 cm lang, im Innern einer 1000 kerzigen Halbwattlampe aufgehängt, wo zu diesem Zweck eine Glasröhre entsprechender Länge angeschmolzen wurde.

Um den Einfluß des Erdmagnetismus auszuschließen, wurde dafür gesorgt, daß der Ring möglichst horizontal blieb. Da das spezifische Gewicht von Wismut 9,8, von Kupfer 8,9 beträgt, wurde die Wismuthälfte des Ringes nach dem Guß mit einer Schlichtfeile bearbeitet, bis sie der Kupferhälfte ungefähr das Gleichgewicht hielt.

Eine genauere Regulierung wurde durch unbedeutendes Biegen der Aufhängedrähte erreicht und mit Hilfe eines Nivellierapparats kontrolliert.

Der Ring wog 4,7 g, der Anhang mit Spiegel 0,2 g.

Anordnungschema. Um den Wolframfaden zu befestigen, wurde in die mit dem Lampenballon verschmolzene Röhre AC ein feiner Platindraht eingeschmolzen und dessen Ende zur Erde abgeleitet. Diese Maßregel erschien notwendig, um ein eventuelles Erscheinen von freier Ladung auf dem Ringe zu verhindern, welches infolge photoelektrischer Wirkung der Ringbestrahlung oder wegen Entladungen in der zur Kontrolle der Raumverdünnung gebrauchten Geißlerröhre G geschehen konnte.

Der Ballon C wurde außerdem mit Stanniol beklebt, um jedwede elektrische Beeinflussung auszuschließen; in der Stanniolbelegung waren Öffnungen für die Belichtung des Spiegels und der Lötstellen vorgesehen.

Durch die Verschiebung der Bogenlampe F konnte man bald die eine, bald die andere der beiden Lötstellen erwärmen. Man benutzte dazu einen Strom von etwa 5 bis 7 Amp. Dabei hatte man die Lötstellen des Ringes, auf denen der Bogenkrater abgebildet wurde, absichtlich nicht mit Ruß bedeckt, um sie leichter von den Gasresten befreien zu können. Es zeigte sich im Laufe der Arbeit, daß die Lötstellen sich auch ohnedies bis zur höchstmöglichen Grenze ihrer Temperatur, dem Schmelzpunkte von Wismut, erhitzten.

Um die Luft aus dem Ballon AD (Fig. 2) zu entfernen, bediente man sich einer Glaspumpe von Langmuir, nachdem man das Innere des 12 Liter großen Glasballons schon zuvor mit Hilfe einer Doppelölpumpe von Pfeiffer bis zu einem Druck von 0,02 bis 0,03 mm verdünnt hatte. Die Ölpumpe wurde mit der Langmuirschen verbunden, und von hier führte eine U-förmig gebogene Röhre durch die Geißlerröhre G zu dem Lampenballon mit dem Ringe.

Um den aus der Langmuirschen Pumpe diffundierenden Quecksilberdampf aufzufangen, wurde die U-förmige Röhre in ein Vakuum-

mantelgefäß mit flüssiger Luft eingetaucht. Der Ballon wurde mehrere Male während der Tageszeit unter Wirkung der Langmuirschen Pumpe mittels einer Kohlenlampenreihe bis zur Temperatur von 200° erhitzt. Außerdem wurde der Ring im Laufe der Arbeit öfters bis zu einer 269° hohen Temperatur (der Schmelztemperatur von Wismut) erwärmt. Den Grad der Raumverdünnung konnte man nach Leuchterscheinungen in der Geißlerröhre beurteilen. Nach einem 24 Stunden langen Auspumpen

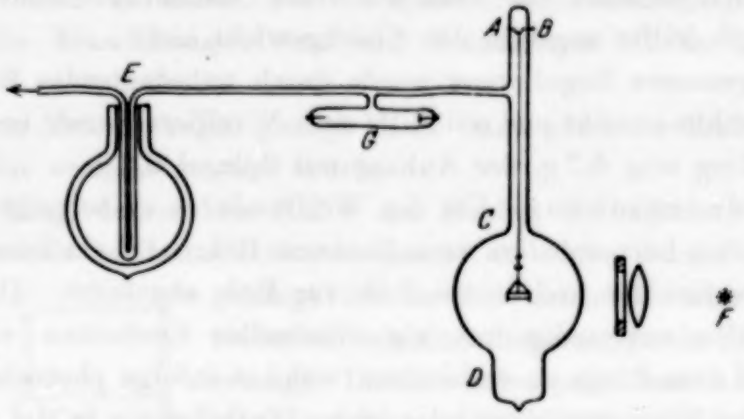


Fig. 2.

verschwanden die letzten Spuren des grünlichen Leuchtens der Röhrenwände, und die Entladung blieb ohne Leuchteffekt.

Die Spannung an den Röhrenelektroden entsprach einer 10 bis 12 cm langen Funkenstrecke im Luftraum.

Die Empfindlichkeit der Einstellung. Die Direktionskraft des Wolframfadens wurde aus der Schwingungsdauer des Ringes, $T = 80$ sec, bestimmt.

Man konnte nämlich für unseren Fall mit genügender Annäherung das Trägheitsmoment J des Systems gleich dem Produkt von Masse und Quadrat des mittleren Ringhalbmessers annehmen, woraus sich für die Direktionskraft aus der Formel

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{J}{D}}$$

der Wert $4{,}34 \cdot 10^{-2}$ dyn cm ergab.

Da der Skalenabstand 75 cm betrug, entsprach einer Ablenkung von 1 mm das Drehmoment

$$\mathfrak{M} = D\alpha = \frac{4{,}35 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}1}{150} = 2{,}9 \cdot 10^{-5}\,\text{dyn cm}.$$

Widerstand und Selbstinduktion des Ringes. Der Gesamtwiderstand R des Ringes setzte sich aus dem Widerstand seiner Kupfer-

hälfte R_1 und dem seiner Wismuthälfte R_2 zusammen. Wenn man die Werte von R_1 und R_2 nach der Formel

$$R = \varrho_{18} \frac{[1 + a\,(t - 18)]}{f} l$$

berechnet und dabei die Daten der Tabelle

	18° C	
	ϱ	a
Cu	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Bi.	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$

benutzt, erhält man

$$R_1 = 2{,}32 \cdot 10^{-4}\,\Omega,$$

$$R_2 = 1{,}665 \cdot 10^{-2}\,\Omega$$

und für den Gesamtwiderstand

$$R = R_1 + R_2 = 1{,}69 \cdot 10^{-2}\,\Omega.$$

Um die Widerstandsänderung infolge Erwärmung zu bestimmen, muß die Temperatur t des Ringes bekannt sein.

Als obere Grenze der Temperatur der erwärmten Lötstelle muß man die Schmelztemperatur von Wismut:

$$t_1 = 269^0\,\mathrm{C},$$

annehmen, die entsprechende Temperatur der zweiten Lötstelle kann man dabei gleich der Schmelztemperatur

$$t_2 = 171^0\,\mathrm{C}$$

des Lots, womit der Aufhängedraht während der Kontrollversuche neben der Lötstelle mit dem Kupfer verlötet war, setzen. Es wurde nämlich bemerkt, daß, während an der einen Lötstelle das Wismut durch starke Erhitzung zum Schmelzen gebracht wurde, sich von der ihr gegenüberliegenden Stelle die Aufhängedrähte infolge der Wärmeleitung loslösten.

Daher wurde die mittlere Temperatur t des Ringes gleich

$$\frac{t_1 + t_2}{2} = 220^0\,\mathrm{C}$$

angenommen.

Die Größe des Widerstandes bei der im Laboratorium herrschenden Temperatur wurde außerdem noch experimentell folgendermaßen ermittelt:

Es wurde ein zweiter Ring, der Größe und Herstellungsart nach eine genaue Kopie des ersten, angefertigt und in einer seiner Lötstellen zerschnitten. Um die Möglichkeit eines Kontaktes völlig auszuschließen,

wurde noch ein Glimmerblättchen zwischengeschoben. Dieser Ring diente zur Widerstandsmessung und zur ungefähren Bestimmung der Temperatur der Lötstellen.

Die Messung nach der Wheatstoneschen Brückenmethode ergab für den Widerstand des Ringes einen Wert, der bis zu 1% mit dem oben berechneten übereinstimmt. Der Selbstinduktionskoeffizient wurde aus der Formel

$$L = 4\pi r\left(\lg\frac{r}{\varrho} + 0{,}33\right)$$

für einen Ring aus rundem Draht, wo r den Ringradius, ϱ den Drahtdurchmesser bedeutet, ermittelt.

Es ergab sich, indem man

$$r = 1{,}2\,\text{cm}, \qquad \varrho = 0{,}1\,\text{cm}$$

(gleich der Dicke des Ringes) setzte,

$$L = 42{,}4\,\text{cm}.$$

Natürlich wird dadurch nur die Größenordnung der Selbstinduktion gefunden.

Die Stromstärke. Die Stromstärke wurde direkt im Kontrollring beobachtet. Der Ring wurde auch im Ballon einer Halbwattlampe aufgehängt, seine Enden mit einem Milliamperemeter von Hartmann und Braun verbunden und eine seiner Lötstellen durch die Bogenlampe erwärmt.

Die größte Ablenkung (bis 10 Skalenteile) wurde während der ersten 40 bis 50 Sekunden der Bestrahlung, ihrer Stärke entsprechend, beobachtet. Bei andauernder Bestrahlung fiel die Stromstärke allmählich, bis sie nach 2 bis 3 Minuten stationär wurde. Die Angabe des Milliamperemeters betrug dabei 9 bis 9,5 seiner Skalenteile.

Während weiterer Erwärmung blieb die Ablenkung zwischen diesen Grenzen, auch wenn die Temperatur der Lötstelle den Schmelzpunkt von Wismut erreichte. Man kann dies Verhalten damit erklären, daß bei Beginn der Bestrahlung der einen Lötstelle sich die Temperatur der anderen wenig verändert, und deshalb ist die Temperaturdifferenz der Lötstellen, und somit auch die Stromstärke, am Anfang größer als nach längerem Erwärmen, wenn sich infolge Wärmeleitung ein Gleichgewichtszustand mit konstanter Temperaturdifferenz eingestellt hatte.

Nach Beendigung der Bestrahlung fiel die Stromstärke während der ersten Minute bis auf 5 Skalenteile, während der zweiten bis auf 3 und während insgesamt 7 Minuten bis auf 1; dann verschwand der Strom allmählich.

Nimmt man die mittlere Ablenkung bei stationär gewordenem Strome gleich 9,25 Skalenteilen an, so findet man, da einem Skalenteil des benutzten Milliamperemeters von Hartmann und Braun eine Stromstärke von $1{,}97 \cdot 10^{-4}$ Amp. entsprach und sein innerer Widerstand $5\,\Omega$ betrug,

$$i_1 = 9{,}25 \cdot 1{,}97 \cdot 10^{-4} = 1{,}82 \cdot 10^{-3}\,\text{Amp.}$$

Da nun der Ring nur einen Widerstand von $0{,}0169\,\Omega$ hatte, mußte in ihm ein Strom

$$i = i_1 \frac{5{,}0169}{0{,}0169} = 0{,}54\,\text{Amp.}$$

entstanden gewesen sein.

Versuchsergebnisse. Die fertiggestellte Anordnung war noch während etwa einer Woche für genaue Messungen unbrauchbar, weil eine Erwärmung des Ringes bedeutende Ablenkungen nach beiden Seiten hervorrief. Aber schon die ersten Versuche zeigten jedenfalls, daß man eine drehende Impulswirkung von der Größenordnung, wie es die Formel (15) angibt, nicht zu erwarten hat. Durch wiederholte Erwärmung des Ringes und besonders seiner Lötstellen im Hochvakuum konnte man erreichen, daß die unregelmäßige Ablenkung nicht mehr als 0,3 Skalenmillimeter betrug.

Es ist interessant zu erwähnen, daß jedesmal, wenn man auf dem Wismut ein zu starkes Licht der Bogenlampe konzentrierte, die bestrahlte Stelle dermaßen intensiv zu verdampfen anfing, daß in der glänzenden Metalloberfläche eine merkliche Vertiefung entstand. Der Ring erlitt dabei plötzliche Stöße von 10 bis 15 Skalenteilen.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Bevor man die Bestrahlung der Lötstelle begann, hatte man die Nullage des Fadenbildes auf der Skale bestimmt, d. h. es wurde der Mittelwert mehrerer Ablenkungen des Ringes genommen. Wegen schwacher Dämpfung konnte dabei nur selten ein Stillstehen des Fernrohrfadens beobachtet werden.

Sodann wurde eine der Lötstellen bestrahlt, und man merkte sich genau die extremen Lagen des Fadens während der zehnminutigen Schwingung des Ringes.

Dann wurde das Licht abgeblendet, und man beobachtete die Ablenkungen während der nächsten 10 Minuten.

Bei der Erwärmung jeder Lötstelle wurden fünf solcher Beobachtungsreihen hintereinander ausgeführt, und man wiederholte dasselbe mehrere Male, indem man die beiden Lötstellen wechselte. Im ganzen wurden 30 Beobachtungsreihen gemacht.

Die Art der Erscheinung und die Größe der Versuchsfehler können folgende Auszüge aus dem Versuchsmaterial, die für die beobachteten Ablenkungen charakteristisch sind, veranschaulichen.

1. Lötstelle.

Nullage 27,25 cm. Das Fadenbild ist nahezu unbeweglich.

Skalenangaben (die Lötstelle bestrahlt).

	27,3	27,2	27,3	27,35
	27,5	27,6	27,5	27,45
Mittelwert		27,4		

Es wird also eine konstante Ablenkung von 1,5 mm im Sinne der Stromrichtung beobachtet.

Skalenangaben (unbestrahlt).

	27,3	27,2	27,2	27,1	27,0
	27,5	27,4	27,5	27,4	27,5
Mittelwert	27,4	27,3	27,35	27,25	27,25

Es wird eine allmähliche Rückkehr in die Gleichgewichtslage festgestellt.

2. Lötstelle.

Nullage 10,85 cm (es fand eine Skalenverschiebung statt). Das Fadenbild schwankt um 0,7 cm.

Skalenangaben (bestrahlt).

	11,0	11,1	11,05	11,0	11,1
	10,3	10,3	10,3	10,35	10,3
Mittelwert	10,65	10,7	10,67	10,65	10,7

Eine konstante, 1,8 mm große Ablenkung im Sinne der Stromrichtung.

Skalenangaben (unbestrahlt).

	11,0	11,1	11,1	11,2
	10,5	10,5	10,5	10,85
Mittelwert	10,75	10,8	10,8	10,85

Allmähliche Rückkehr in die Gleichgewichtslage. Die Ablesegenauigkeit beträgt 0,3 mm.

Ähnlich sehen die Resultate einer ganzen Reihe anderer Versuchsbeobachtungen aus, und sie führen alle zu dem folgenden Ergebnis:

1. Die Empfindlichkeit der Einstellung ließ keinen mechanischen Stoß beim Entstehen des Stromes bemerken.

2. Es wurde eine kleine andauernde Ablenkung im Sinne der Stromrichtung von ungefähr 1,5 Skalenteilen beobachtet. Sie verschwand allmählich nach Beseitigung der Bestrahlung.

Wie die schon erwähnten Kontrollversuche zeigten, erreichte der Strom seine Normalstärke während einer halben Schwingungsdauer des Ringes nach Beginn der Bestrahlung. Deshalb müßte die Impulswirkung schon während der zwei ersten Ablenkungen aus der Gleichgewichtslage durch irgendwelchen Stoß bemerkbar werden. Da aber kein Stoß zu erkennen war, konnte die Impulswirkung, wenn eine solche vorhanden wäre, nur Ablenkungen kleiner als die Ablesegenauigkeit, d. h. weniger als 0,3 Skalenmillimeter hervorrufen.

Die konstante Ablenkung. Während das Versuchsergebnis, welches die Impulswirkung verneint, keinem Zweifel unterliegt, muß man die 1,5 Skalenmillimeter betragende konstante Ablenkung des Ringes im Sinne der Stromrichtung, die während der ganzen Erwärmungszeit zu beobachten war, noch einer besonders genauen Prüfung unterziehen.

Die Ablenkung konnte ja in der Tat von folgenden Einwirkungen vorgetäuscht werden:

1. Durch radiometrische Wirkung und Konvektion der im Ballon gebliebenen Gase.

2. Durch den Einfluß des Erdmagnetismus.

3. Wegen Lichtdruck und photoelektrischer Wirkung.

4. Wegen Formänderung des aufgehängten Systems infolge unregelmäßiger Erwärmung.

Obwohl zu diesem Zweck veranstaltete Kontrollversuche keinen dieser Gründe feststellen konnten, muß die Frage nach der Ablenkungsursache bis zu einer neuen Prüfung offengelassen bleiben.

Erläuterung der Versuchsergebnisse. Wir nehmen an, daß unser System bei Stromentstehen eine Impulswirkung erhält, die ihm Schwingungen bis 0,3 Skalenmillimetern erteilt. Wir wollen dann die Bewegungsgröße berechnen, die das System im Augenblick des Verweilens in der Gleichgewichtslage haben muß.

Dabei soll die Wirkung der Dämpfung vernachlässigt werden.

Es gilt für die Schwingungsamplitude A und die Winkelgeschwindigkeit α_0' in der Gleichgewichtslage

$$A = \frac{0{,}03}{150}\,^{*},$$

$$\alpha_0' = \frac{2\pi A}{T} = \frac{2\pi}{80}\cdot\frac{0{,}03}{150},$$

ihnen entspricht ein Moment $J'r$ der Bewegungsgröße

$$J'r = Mr^2\alpha_0' = 4{,}9\,.\,(1{,}2)^2\cdot\frac{2\pi\,.\,0{,}03}{80\,.\,150} = 11{,}0\,.\,10^{-5}\,\mathrm{g\,cm^2/sec},$$

da die Masse des Ringes 4,9 g, sein Halbmesser 1,2 cm beträgt.

Das Moment der Bewegungsgröße, welches in dem Ringe beim Entstehen des Stromes aufgetreten sein könnte, darf nicht mehr als $J'r$ betragen.

Deshalb ist

$$rJ \leqq 11{,}0\,.\,10^{-5}\,\mathrm{g\,cm^2/sec}. \tag{19}$$

Setzt man in die Beziehung (14):

$$J = \frac{\mu}{\varepsilon}\cdot\frac{\bar{v}}{\lambda}\cdot\frac{L}{R}\cdot il,$$

die numerischen Versuchswerte ein, so erhält man

$$rJ = 6{,}92\cdot 10^{-14}\cdot\frac{\bar{v}}{\lambda}.$$

Andererseits ist nach (19)

$$rJ \leqq 11{,}0\,.\,10^{-5}.$$

Daraus folgt

$$\frac{\bar{v}}{\lambda} \leqq 1{,}6\,.\,10^{9}. \tag{20}$$

Da die Durchschnittsgeschwindigkeit der ungeordneten Wärmebewegung der leitenden Elektronen $\bar{v}$ von der Größenordnung 10^7 cm/sec ist, so erhält man für den Durchschnittswert der Weglänge eines Metallelektrons

$$\lambda \geqq 0{,}6\,.\,10^{-2}\,\mathrm{cm}.$$

Als obere Grenze für λ wird gewöhnlich

$$\lambda \leqq 10^{-6}\,\mathrm{cm}$$

angenommen.

Die Ungleichung (20) ergibt dann für $\bar{v}$

$$\bar{v} \leqq 1{,}6\,.\,10^{3}\,\mathrm{cm/sec}. \tag{21}$$

---

* Siehe: Die Empfindlichkeit der Einstellung, S. 876.

Die leitenden Elektronen könnten sich danach gar nicht im Wärmegleichgewicht mit den Metallatomen befinden, sie hätten vielmehr eine kleinere Geschwindigkeit.

Der Ausdruck (17) und die Versuchsdaten ergeben für das elektromagnetische Kraftantriebsmoment

$$rJ = \frac{Li^2 r}{u_n} = \frac{42{,}4 \,.\, (0{,}054)^2 \,.\, 1{,}2}{u_n} = \frac{0{,}149}{u_n} \text{ g cm}^2/\text{sec}$$

und wegen (19)

$$\frac{0{,}149}{u_n} \leqq 11{,}0 \,.\, 10^{-5}$$

oder

$$u_n \geqq 1{,}35 \,.\, 10^3 \text{ cm/sec.} \qquad (22)$$

Der Vergleich von (22) mit (21) zeigt, daß u_n und $\bar{v}$ von der gleichen Größenordnung sind.

Das Potentialgefälle E im Ringe betrug bei der Stromstärke 0,54 Amp., Widerstand 0,0169 Ω und Ringradius 1,2 cm

$$E = \frac{0{,}54 \,.\, 0{,}0169}{2\,\pi \,.\, 1{,}2} = 1{,}21 \,.\, 10^{-3} \text{ Volt/cm.}$$

Für die Potentialdifferenz 1 Volt/cm erhält man somit, indem man u_n mit E proportional setzt,

$$u_n \geqq \frac{1{,}35 \,.\, 10^3}{1{,}21 \,.\, 10^{-3}} = 1{,}1 \,.\, 10^6 \text{ cm/sec,}$$

eine Größe, welche beträchtlich von der auf die übliche Weise aus den Theorien der metallischen Leitung berechneten abweicht.

Daraus kann man folgende Schlüsse ziehen: entweder

1. daß das Vorhandensein der Selbstinduktion die Trägheit der leitenden Elektronen nicht wesentlich beeinflußt, oder daß

2. die Geschwindigkeit der geordneten Bewegung der letzteren einen außerordentlich hohen Wert (etwa 10^6 cm sec/Volt cm) hat.

Weil aber diese letztere Annahme höchst unwahrscheinlich ist, sind wir gezwungen, auf die Lorentzsche Auffassung der Selbstinduktion, als einer Trägheit des Systems der leitenden Elektronen, zu verzichten.

Um nun diesen scheinbaren Widerspruch mit der klassischen Elektronentheorie zu beseitigen, könnte man folgendermaßen verfahren.

Die allgemeine Abrahamsche Beziehung $2\,T = (G \,.\, \mathfrak{v})$ bleibt streng gültig für den Fall einer Bewegung der Elektronen im freien Raume. Sie kann aber nicht angewendet werden im Falle des Leitungsstromes, wo eine Bewegung der Elektronen zwischen den positiven Ionen des

Metalls erfolgt, weil die letzteren die zur Bewegungsrichtung senkrechte Komponente der elektrischen Kraft E zu Null machen, und deshalb im äußeren Raume die Dichte der Bewegungsgröße

$$g = \frac{1}{4\pi c}[E.H]$$

keine Komponente parallel der Stromrichtung haben kann.

Wir wollen die Frage einer etwas eingehenderen Diskussion unterziehen. Wenn wir die x-Achse parallel der Stromrichtung wählen, so ist die Dichte der elektromagnetischen Bewegungsgröße

$$g_x = \frac{1}{4\pi c}(E_y H_z - E_z H_y). \tag{23}$$

Ist also in einem Raumteil $E = 0$, so trägt dort nichts zu g bei. Wenn alle Ladungen von demselben Vorzeichen sind und eine gemeinsame Geschwindigkeit haben, ist:

$$\frac{v}{c}E_y = H_z; \qquad -\frac{v}{c}E_z = H_y; \qquad H_x = 0;$$

dann folgt:

$$\frac{1}{2}v g_x = \frac{1}{8\pi}(H_y^2 + H_z^2),$$

oder durch Integration über den Raum die Abrahamsche Beziehung:

$$2T = (G.\mathfrak{v}).$$

Im Falle eines Leitungsstromes dagegen tragen nur diejenigen Raumteile etwas zur Bewegungsgröße bei, in denen E existiert, d. h. im wesentlichen die unmittelbare Umgebung der Elektronen im Innern des Leiters. So erklärt es sich, daß $G = mv$ wird, wo m bloß die Summe der Massen der einzelnen Elektronen bedeutet.

Es erübrigt sich, noch nachzusehen, ob vielleicht das Magnetfeld der anderen bewegten Ladungen die Bewegungsgröße der einzelnen Elektronen beeinflußt. Denn die magnetische Kraft durchdringt, im Gegensatz zu der elektrischen, das Innere des Leiters.

Zu diesem Zweck denken wir uns die magnetische Kraft H in der nächsten Umgebung eines Elektrons A aus zwei Teilen zusammengesetzt:

$$H = H_1 + h,$$

wo H_1 durch die Bewegung des Elektrons A und h die äußere, in bezug auf A durch die Bewegungen von allen anderen Ladungen hervorgerufene Kraft bedeutet.

Auf diese Weise bekommt man aus (23):

$$g_x = \frac{1}{4\pi c}(E_y H_{1z} - E_z H_{1y}) + \frac{1}{4\pi c}(E_y h_z - E_z h_y). \qquad (24)$$

Um nun die Bewegungsgröße in der nächsten Umgebung eines Elektrons zu berechnen, müssen wir die Integration etwa in den Grenzen von $r = a$ bis $r = R$ durchführen, wo a dem Radius des Elektrons und R der Entfernung von dem nächsten Atom gleichgesetzt werden kann. In diesem Gebiet kann das äußere Magnetfeld h der Richtung und Größe nach als konstant angesehen werden. Bei einer entsprechenden Wahl der Koordinaten wird:

$$h = h_z, \quad h_y = 0, \quad E_y = \frac{\varepsilon}{r^2}\cos\vartheta;$$

die Integration des zweiten Gliedes der rechten Seite von (24) ergibt:

$$\frac{h\varepsilon}{4\pi c}\int_a^R dr \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta = 0,$$

dagegen stellt das erste Glied wieder die eigene Bewegungsgröße eines einzelnen Elektrons dar.

Den Herren Prof. Dr. J. Frenkel und Prof. Dr. R. Gans, die an der Diskussion dieser Frage einen liebenswürdigen Anteil genommen haben, erlaube ich mir, hier einen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dniepropietrowsk (Jekaterinoslaw), Ukraine, Phys.-Chem. Institut, Abteil. f. Physik, Januar 1928.

Unsere Kenntnis der Zähigkeit von Quecksilber.

Von S. Erk in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1928.)

Untersuchungen über das Gleiten von Quecksilber an nicht benetzten Flächen. Der wahrscheinlichste Wert der Zähigkeitszahl von Quecksilber zwischen — 20 und + 340°. Die Versuche von Tammann und Hinnüber mit Metallkapillaren.

Seit man begonnen hat, genaue Zähigkeitsmessungen auszuführen, hat immer wieder besondere Aufmerksamkeit der Bestimmung der Viskosität von Quecksilber gegolten. Der Grund ist der, daß Quecksilber eine nicht benetzende Flüssigkeit ist und man daher nicht ohne weiteres voraussetzen konnte, daß für Quecksilber die dem Poiseuilleschen Gesetz, wie auch allen Verfahren der Zähigkeitsmessung zugrunde liegende Randbedingung gelte. Diese lautet: Die Geschwindigkeit einer Flüssigkeitsströmung relativ zu einer Wand ist in der an die Wand grenzenden Schicht gleich Null; mit anderen Worten: die Flüssigkeit „haftet" an der Wand.

Ferner ist Quecksilber eine besonders geeignete Flüssigkeit, wenn man das Ähnlichkeitsprinzip auf hydrodynamische Untersuchungen anwenden will. Da die Dichte von Quecksilber sehr groß ist, seine Zähigkeit aber nicht wesentlich größer als die von Wasser, erhält man leicht mit verhältnismäßig einfachen Mitteln große Reynoldsche Zahlen. So hat z. B. J. Hartmann* die Anwendbarkeit des Ähnlichkeitsprinzips auf die turbulente Strömung von Wasser und Quecksilber in Röhren untersucht, worauf ich noch später zurückkommen werde.

In einer neueren Arbeit haben nun G. Tammann und J. Hinnüber** wieder die Zähigkeit des Quecksilbers gemessen, und dabei Werte gefunden, die um einige Hundert Prozent von den bisher für richtig gehaltenen Zahlen abweichen. Deshalb mag es am Platze sein, einmal kritisch den Stand unserer Kenntnisse von der Zähigkeit des Quecksilbers zu betrachten.

Bereits Poiseuille*** wurde (1843) von der Kommission, die seine grundlegenden Untersuchungen nachprüfte, aufgefordert, auch Versuche mit Quecksilber auszuführen. Er fand, daß die Ausflußmenge vom Kapillardurchmesser in anderer Weise abhing als bei anderen Flüssig-

* J. Hartmann, Skrifter Kopenhagen (8) **10**, 383, 1926.

** G. Tammann und J. Hinnüber, ZS. f. anorg. Chem. **167**, 230, 1927

*** J. Poiseuille, Pogg. Ann. **58**, 424, 1843.

keiten. Er wollte die Versuche fortsetzen, hat aber später nichts mehr darüber veröffentlicht.

In der Folge hat sich dann E. Warburg* wieder mit der Frage des Gleitens von Quecksilber beschäftigt. Er untersuchte zunächst die Abhängigkeit der Ausflußmenge vom Druck und fand bei den ersten beiden Kapillaren (Tabelle 1) das Poiseuillesche Gesetz bestätigt, bei der dritten und vierten Kapillare hingegen beobachtete er Abweichungen bis zu 25%. Wenn man die Reynoldsschen Zahlen

$$R = \frac{w \cdot 2r}{\nu},$$

worin w die Strömungsgeschwindigkeit und ν die kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit, $2r$ der Kapillardurchmesser ist, für die Strömung in diesen Röhren bei den von Warburg verwendeten Drucken bzw. Strömungsgeschwindigkeiten berechnet (Tabelle 1, letzte Spalte), so erhält man Werte, die zum Teil beträchtlich über der Turbulenzgrenze liegen. Auf Grund unserer inzwischen auf diesem Gebiet besonders durch die Arbeiten von Reynolds und Schiller erweiterten hydrodynamischen Kenntnisse, können wir daher die von Warburg bei den letzten zwei Kapillaren beobachteten Abweichungen ohne weiteres durch Turbulenz- und Einlaufstörungen erklären. Mit Gleitung dürften sie wohl nichts zu tun haben. Zu diesem Schlusse kam auch Warburg nach weiteren Versuchen, wobei er den Druckabfall in verschieden langen und weiten, paarweise hintereinander in den Flüssigkeitsstrom geschalteten Kapillaren maß.

Eine besonders eingehende Untersuchung über die Gleitung von Quecksilber an Glas hat noch Bénard** (1899) angestellt. Er verwendete sorgfältig ausgesuchte, gut kalibrische Röhren. Die unvermeidliche geringe Abweichung des Querschnitts von der Kreisform berücksichtigte er rechnerisch. Er fand, daß die gemessenen Durchflußmengen mit den nach dem Poiseuilleschen Gesetz berechneten hinsichtlich der Abhängigkeit vom Druck auf $^1/_{1000}$, hinsichtlich der Abhängigkeit von der Kapillarlänge auf $^1/_{400}$ und hinsichtlich der Abhängigkeit von der vierten Potenz des Kapillardurchmessers auf $^1/_{550}$ genau übereinstimmen.

Der „Gleitungskoeffizient" λ ist definiert durch die Gleichung

$$V = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{(p_1 - p_2) \cdot t}{\eta \cdot l} (r^4 + 4\lambda r^3). \qquad (1)$$

* E. Warburg, Pogg. Ann. **140**, 367, 1870.

** Beschrieben von M. Brillouin in Leçons de la viscosité (Paris 1907), S. 152 ff.

Hierin ist V das unter der Wirkung einer Druckdifferenz $p_1 - p_2$ in der Zeit t durch eine Kapillare von der Länge l und der lichten Weite $2r$ strömende Flüssigkeitsvolumen. η ist die Zähigkeitszahl der Flüssigkeit. λ ist die Entfernung außerhalb der inneren Rohrwand (vgl. Fig. 1), wo bei einer an der Rohrwand gleitenden Flüssigkeit die Strömungsgeschwindigkeit w zu Null würde. Für $\lambda = 0$ geht die Gleichung (1) in das Poiseuillesche Gesetz über. Bénard findet nun, daß nach seinen Versuchen der Gleitungskoeffizient λ jedenfalls kleiner als 10^{-5} cm sein muß. Das ist aber unter der Grenze der Genauigkeit, mit der der Durchmesser einer Kapillare bestimmt werden kann.

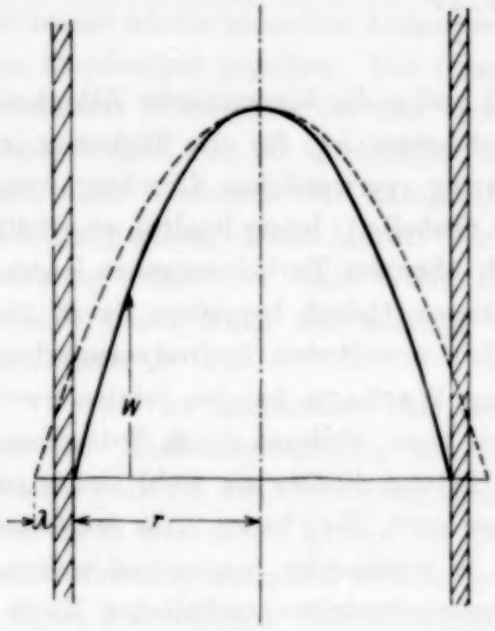


Fig. 1.
Geschwindigkeitsverteilung in einem Rohr mit Poiseuillescher Strömung.

Schon durch die Versuche von Warburg und Bénard dürfte die Meinung, daß Quecksilber an einer nicht benetzten Wand gleitet, vollständig widerlegt sein. Ein weiterer, mittelbarer Beweis dafür, daß Quecksilber dieselben Strömungsgesetze befolgt wie eine benetzende Flüssigkeit, ist die gute Übereinstimmung der Zähigkeitsmessungen verschiedener Beobachter mit verschiedenen Apparaten und Methoden. In Tabelle 1 sind einige Angaben über die Arbeiten auf diesem Gebiet zusammengestellt *. Weggelassen sind die Untersuchungen von Umani, Villari und Sauerwald, da deren Abweichungen von den Werten der anderen Beobachter durch Versuchsungenauigkeiten erklärt werden können.

In Tabelle 2 und Fig. 2 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Zwischen 10 und 20°, wo die meisten Untersuchungen vorliegen, sind die größten Abweichungen der einzelnen Punkte vom Mittel etwa $\pm$ 2%. Bei 300° ist der Unterschied zwischen einer ausgleichenden (gestrichelten) Kurve durch die Versuchspunkte von Koch und einer solchen für die Punkte von Plüss etwa 4%; von der eingezeichneten mittleren (aus-

* Literaturangaben in den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. und Ergänzungsband dazu.

gezogenen) Kurve weichen die Versuchsreihen von Koch und Plüss auch höchstens um 2% ab.

Als Interpolationsformeln finden wir folgende Gleichungen angegeben:

$$\text{Koch: } \eta = 0{,}016\,969\,.\,(1 - 0{,}003\,892\,6\,.\,t + 0{,}000\,012\,3\,.\,t^2 - 0{,}000\,000\,014\,4\,.\,t^3), \quad (2)$$

$$\text{Schweidler: } \eta = 0{,}016\,84\,.\,(1 - 0{,}003\,25\,.\,t + 0{,}000\,006\,6\,.\,t^2), \quad (3)$$

$$\text{Fenninger: } \eta = 0{,}016\,862\,.\,(1 - 0{,}003\,974\,.\,t + 0{,}000\,016\,1\,.\,t^2). \quad (4)$$

Während der Geltungsbereich dieser Formeln auf das jeweils untersuchte Gebiet beschränkt ist, habe ich eine für das ganze Gebiet gültige Formel

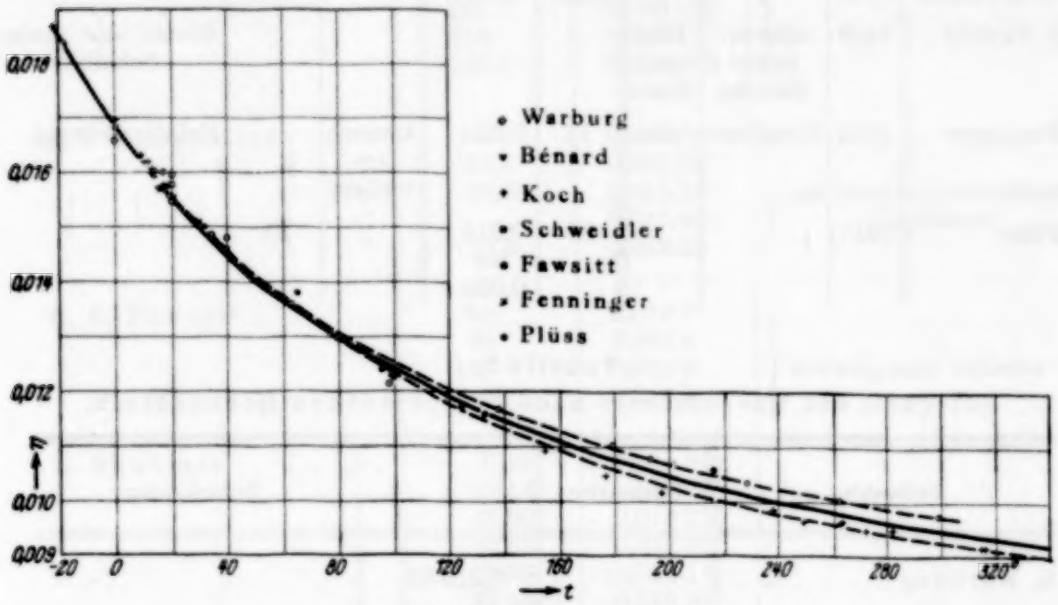


Fig. 2. Zähigkeit des Quecksilbers.

nach dem von H. Vogel* für die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit vorgeschlagenen Schema berechnet. Dieses lautet:

$$\lg \eta = c \cdot \frac{t - a}{t - b}; \quad (5)$$

hierin sind a, b und c Konstante, nach deren Berechnung die Formel für Quecksilber lautet:

$$\lg \eta = -2{,}213\,36 \cdot \frac{t + 184{,}54}{t + 230{,}32}. \quad (6)$$

* H. Vogel, Phys. ZS. **22**, 645, 1921.

Tabelle 1.

Beobachter	Jahr	Methode	Werkstoff	Der Kapillaren		Form der Kap.-Enden	Druckgefälle cm Hg	Bemerkungen
				Länge cm	Radius cm			
E. Warburg . .	1870	Kapillare	Glas	46,1	0,0144	scharf	10 u. 19	
				87,1	0,0223			
				62,6	0,0314			$R = 400 \sim 700$
				60,5	0,0406			$R = 1500 \sim 2500$
Bénard	1899	„	„	44	0,0141	„	36—74	
				44	0,0196			
				22	0,0196			
S. Koch . . .	1881	„	„	42 bis 21	0,0152 bis 0,00536		20—45	
E. v. Schweidler	1895	„	„	42,25	0,0199		42	
C. E. Fawsitt .	1908	schwingende Scheibe	Glas und Eisen					Glatte und rauhe Scheiben
H. Fenninger .	1914	Kapillare	Glas	13	0,022	konisch erweitert		Relativmessung
M. Plüss . . .	1915	„	„	20	0,015 bis 0,020		21	

Tabelle 2.

Zähigkeit des Quecksilbers nach verschiedenen Beobachtern.

Beobachter	Temperatur	η	Bemerkungen
E. Warburg	17	0,016 02	
Bénard	15,7	0,015 70	
S. Koch	— 18,1	0,018 36	
	0	0,016 88	
	16,7	0,015 75	
	99	0,012 27	$r = 0{,}0152$
	124	0,011 71	
	237,8	0,009 86	
	282	0,009 499	
	— 21,4	0,018 68	
	0	0,016 98	
	9,2	0,016 31	$r = 0{,}0108$
	10,1	0,016 20	
	12.5	0,015 99	
	18,3	0,015 61	

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Beobachter	Temperatur	η	Bemerkungen
S. Koch	98,8	0,012 28	
	99,1	0,012 25	
	154	0,010 92	$r = 0{,}0108$
	176,2	0,010 47	
	272	0,009 492	
	314,7	0,009 183	
	11,5	0,016 19	
	12,8	0,016 05	
	13,6	0,015 92	
	196,7	0,010 18	
	249	0,009 642	$r = 0{,}005\,36$
	262,5	0,009 615	
	263	0,009 636	
	316	0,009 177	
	340,1	0,008 975	
E. v. Schweidler . . .	0	0,016 84	
	13,5	0,016 09	
	20,0	0,015 79	mit zwei verschiedenen Kapillaren
		0,015 97	
	40,0	0,014 83	
C. E. Fawsitt	65	0,013 8	
	95	0,012 4	
	133	0,011 6	schwingende Scheibe
	216	0,010 6	
H. Fenniger	0,18	0,016 84	
	10,14	0,016 23	
	18,00	0,015 75	
	20,65	0,015 57	
	29,89	0,015 11	
	31,15	0,015 03	
	40,12	0,014 62	
M. Plüss	0	0,016 61	
	16,5	0,015 72	
	18,76	0,015 58	
	20,0	0,015 47	
	34,05	0,014 76	
	62,9	0,013 60	
	79,4	0,012 99	
	97,95	0,012 63	
	137,5	0,011 68	
	178,9	0,011 06	
	192,8	0,010 79	
	228,0	0,010 35	
	262,0	0,010 05	
	299,0	0,009 75	

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Ihr entspricht die ausgezogene Kurve in Fig. 2.

Tabelle 3.
Zähigkeit des Quecksilbers. Interpolationstafel.

Temperatur	η	Temperatur	η
— 20	0,018 55	170	0,010 96
— 10	0,017 64	180	0,010 80
0	0,016 85	190	0,010 66
10	0,016 15	200	0,010 52
20	0,015 54	210	0,010 39
30	0,014 99	220	0,010 27
40	0,014 50	230	0,010 16
50	0,014 07	240	0,010 05
60	0,013 67	250	0,009 95
70	0,013 31	260	0,009 85
80	0,012 98	270	0,009 75
90	0,012 68	280	0,009 67
100	0,012 40	290	0,009 58
110	0,012 14	300	0,009 50
120	0,011 91	310	0,009 42
130	0,011 69	320	0,009 35
140	0,011 49	330	0,009 28
150	0,011 30	340	0,009 21
160	0,011 12		

Zu Tabelle 2 und 3 ist zu bemerken, daß Fawsitt* eine ganz andere Methode der Zähigkeitsmessung wie die anderen Beobachter verwendet hat. Er maß die Dämpfung der Schwingungen, die eine horizontal in Quecksilber aufgehängte Scheibe um eine vertikale Achse ausführt. Dabei verwendete er Scheiben aus Eisen und Glas, mit glatter und rauher Oberfläche, und erhielt, mit Ausnahme einer Scheibe, die auch bei anderen Flüssigkeiten Abweichungen ergab, Werte, die untereinander und mit anderen Beobachtern gut übereinstimmten.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß der in der Einleitung (S. 886) erwähnte J. Hartmann** fand, daß auch die turbulente Strömung von Wasser und Quecksilber nach den gleichen Gesetzen verläuft. Hartmann verwendete Glasröhren von 0,12 bis 1,54 cm lichter Weite und Stahlröhren von 0,76 bis 1,51 cm lichter Weite. Die höchsten erreichten Geschwindigkeiten waren 5 m/sec für Wasser und 1,3 m/sec für Quecksilber, die entsprechenden Reynoldsschen Zahlen 50 000 für Wasser

* C. E. Fawsitt, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 290, 1908.
** J. Hartmann, a. a. O.

und 150 000 für Quecksilber. Ein Gleiten des Quecksilbers an der Wand müßte natürlich auch die turbulente Strömung weitgehend beeinflussen.

Auf Grund der erwähnten, unter ganz verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführten Arbeiten kann man wohl mit Sicherheit behaupten, daß Quecksilber auch an einer Wand, die es nicht benetzt, haftet. Ferner ergeben die Arbeiten die Zähigkeit des Quecksilbers in dem Temperaturbereich von -20^0 bis $+340^0$ mit einer Übereinstimmung von mindestens $\pm 2\%$.

Tammann und Hinnüber machen demgegenüber in ihrer Arbeit darauf aufmerksam, daß auch andere Beobachter bei Quecksilber eine Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz bemerkt oder Zähigkeitszahlen gefunden haben, die von den Werten der Tabelle 2 wesentlich abweichen. Dies bezieht sich einmal auf die Warburgschen Versuche mit den Kapillaren 3 und 4; hier genügt der bei Besprechung der Warburgschen Arbeit (S. 887) gemachte Hinweis auf die hohen Reynoldschen Zahlen der Versuche mit diesen Röhren.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf Versuche von Villari*, der für η Werte zwischen 0,027 86 und 0,034 45 bei 8 bis 12° gefunden hat. Villari hat aber seine Kapillaren, worauf schon Koch hinweist, in ganz ungenügender Weise dadurch gereinigt, daß er Quecksilber so lange durchströmen ließ, bis es mit reiner, glänzender Oberfläche ausfloß. Außerdem berichtet Villari selbst, daß er nur schlecht kalibrische Röhren zur Verfügung hatte. Seine Versuche weisen untereinander eine Streuung bis zu 23% auf. Für genügend enge und lange Röhren bestätigt auch Villari die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes.

Die von Tammann und Hinnüber aufgestellte Behauptung, daß ihre Versuche die „wahre" innere Reibung von Quecksilber ergeben haben, ist nach dem bisher Gesagten nicht haltbar. Welche Ursache liegt nun wohl den auffallenden Versuchsergebnissen von Tammann und Hinnüber zugrunde?

Eine Möglichkeit wäre, daß die Poiseuillesche Strömung stark gestört, vielleicht schon Turbulenz vorhanden wäre. Aus den Angaben der Beobachter habe ich folgende Reynoldssche Zahlen R berechnet:

Versuche mit Stahlkapillare $R = 700$ bis 1000,
„ „ Nickelkapillare $R = 140$ „ 250,
„ „ Kupferkapillare $R = 250$.

* E. Villari, Cim. (2) **15**, 263 und **16**, 23, 1877.

Es wäre also eher bei der Stahlkapillare, die aber richtige Zähigkeitszahlen ergab, eine Störung zu erwarten. Doch hängt der Eintritt der Turbulenz und das Auftreten von Störungen sehr von der Beschaffenheit der Rohrwand ab. Nach den Versuchen von Ruckes* ist es möglich, daß die Wand von Kapillaren aus Metall nicht so glatt ist wie die von Glaskapillaren. Ruckes findet als kritische Reynoldssche Zahl für Metallkapillaren den Wert $R_{krit.} = 400$ bis 500.

Auf eine wahrscheinlichere Erklärung weist jedoch die Tabelle 4 von Tammann und Hinnüber hin. Es ist darin die durch eine vorher sorgfältig gereinigte Kupferkapillare unter konstanten äußeren Bedingungen strömende Quecksilbermenge als Funktion der Zeit angegeben. Nach etwa 4 Stunden nimmt die Menge beträchtlich ab und erreicht nach etwa 100 Stunden einen nunmehr fast unveränderlichen Wert, der aber kleiner als die Hälfte des Anfangswertes ist. Die Vermutung liegt nahe, daß sich an der Wand der Kapillare eine bis zu einem gewissen Höchstwert wachsende Amalgamschicht bildet. Die Dicke dieser Schicht messen Tammann und Hinnüber zwar nur zu 0,1 mm, das angewendete Verfahren schließt aber nicht aus, daß eine wesentlich dickere, nicht feste, sondern zähflüssige Schicht bestand, die durch die verwendete Thiosulfatlösung fortgespült wurde. Mit der Erklärung von Tammann und Hinnüber, daß sich nach der Reinigung auf der Kapillarwand wieder eine Oxydschicht gebildet habe, die in den ersten vier Stunden das Kupfer vor Amalgamierung schützte, so daß ein Gleiten des Quecksilbers stattfand, kann man sich jedenfalls nicht zufrieden geben.

Die versuchte Erklärung der auffallenden Meßergebnisse von Tammann und Hinnüber ist natürlich nur auf einer Vermutung begründet. Keinesfalls genügt aber der vorliegende Versuchsbericht, um die Messungen der in Tabelle 1 und 2 erwähnten Beobachter zu entwerten und die Möglichkeit des Gleitens von Quecksilber an nicht benetzten Flächen zu beweisen.

Zusammenfassung. Das Schrifttum über die Zähigkeit des Quecksilbers wird kritisch gesichtet und daraus eine Formel und Interpolationstafel für den wahrscheinlichsten Wert der Zähigkeitszahl von Quecksilber abgeleitet. Mit Rücksicht auf die Versuche von Tammann und Hinnüber wird besonders die Frage des Gleitens von Quecksilber an nicht benetzten Flächen behandelt und die Möglichkeit des Gleitens verneint.

* W. Ruckes, Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, Nr. 75, 1909.

(Aus dem Forschungslaboratorium „Tungsram“ der Vereinigten Glühlampen und Elektrizitäts A. G., Ujpest bei Budapest.)

Über die Verwendung der negativen Ladung der Kathodenstrahlen als Schreibmittel im Kathodenoszillographen.

Von **P. Selényi** in Budapest.

Vorläufige Mitteilung.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Februar 1928.)

Es wird eine prinzipielle Neuerung an dem Kathodenoszillographen beschrieben. — Die Kathodenstrahlen werden auf einer isolierenden Platte, z. B. auf der inneren Glaswandfläche der Röhre aufgefangen und die so erhaltene mit elektrischer Ladung geschriebene Kurve wird durch Bestäuben der äußeren Fläche mit Schwefelmennige sichtbar gemacht. — Erwartungsgemäß soll mit diesem Verfahren eine Schreibgeschwindigkeit über 30 km/sec erreichbar sein.

Bei der Aufnahme schnell verlaufender elektrischer Erscheinungen mit Hilfe der Kathodenstrahlen sind bisher zur Sichtbarmachung bzw. Fixierung der bezüglichen Kurven zwei Eigenschaften der Kathodenstrahlen benutzt worden: in der ursprünglichen Braunschen Röhre die phosphoreszenzerregende Wirkung, in der neueren, von Dufour, Gábor und Rogowski* zu hoher Vollkommenheit gebrachten Form der Kathodenoszillographen die direkte Einwirkung derselben auf die photographische Platte.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, in welchen es mir gelungen ist, eine andere Eigenschaft der Kathodenstrahlen, nämlich ihre negative Ladung, zu diesem Zwecke nutzbar zu machen. Das Prinzip des neuen Verfahrens ist ein überaus einfaches: Denkt man an Stelle des phosphoreszierenden Schirmes oder der photographischen Platte eine Platte aus isolierendem Material angebracht, so sollte das auf diese hinüberstreichende Kathodenstrahlenbündel erwartungsgemäß seine Spur darauf als eine mit elektrischer Ladung geschriebene Kurve hinterlassen, die man nach der Art der Lichtenbergschen Figuren — durch Bestäubung mit einem sogenannten elektroskopischen Pulver — sichtbar machen könnte. Bei der Verwirklichung dieses Verfahrens ist mir ein äußerst einfacher und vielleicht doch nicht bekannter Versuch zur Hilfe gekommen, den ich vor einigen Jahren ausgeführt habe: Man nimmt eine dünne

* Arch. f. Elektr. 1925, 1926, 1927.

(etwa 1 mm starke) Hartgummiplatte und „schreibt“ darauf wie auf einer Tafel etwa mit einem abgerundeten Metallstab, mit dem Fingernagel oder dergleichen. Bestäubt man jetzt die beschriebene Seite mit Schwefelmennige, so kommt die unsichtbare Schrift durch Absonderung der Mennige haarscharf zum Vorschein; wiederholt man dasselbe auf der Kehrseite, so erhält man auch dort eine zwar weniger scharfe, aber sehr gut lesbare, etwa mit einem starken Farbenstift geschriebene Spiegelschrift. Es war damit von vornherein die Möglichkeit gegeben, als Auffangplatte die Glaswand der Kathodenröhre zu benutzen, indem man die auf der Innenseite der Glaswand aufgezeichnete Kurve durch Bestäuben der äußeren Seite sichtbar machen konnte.

Die ausgeführten Versuche haben diese Erwartungen voll bestätigt. Die erste Röhre, mit welcher es gelungen ist, Oszillogramme — wenn auch nur stehende — aufzunehmen, ist in der Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie enthält eine V-förmige Glühkathode *K*, eine mit dem einen Glühfadenende leitend verbundene metallene Kappe *B*, welche die Kathodenstrahlen in der gewünschten Richtung konzentriert, und eine mit einer kreisförmigen Öffnung versehene zylindrische Anode *A*. Die Röhre wurde, mit Ausnahme der vorderen Fläche, die als Auffangschirm dienen sollte, mit einem Magnesiumspiegel *M* überzogen, welcher bekanntlich wesentlich zur Verbesserung des Vakuums beiträgt, hier aber gleichzeitig mit einer Zuführung *D* versehen wurde, um auch eventuell als Elektrode benutzt werden zu können. Die Kathode wurde mit einer entsprechenden Stromstärke geheizt und auf die Anode *A* eine positive Spannung von 3000 bis 4000 Volt gelegt. Wurde jetzt die Stirnfläche der Röhre mit Schwefelmennige bestäubt, so erschien dort eine etwas unregelmäßig begrenzte rote Fläche von etwa 2 cm Durchmesser, deren Lage sich durch einen Hufeisenmagnet in der erwarteten Weise beeinflussen ließ, zum Beweis dafür, daß sie tatsächlich die Durchstoßfläche des Kathodenstrahlenbündels darstellte, wovon man sich übrigens auch bei stärkerem Heizen der Kathode durch die sichtbare Fluoreszenz derselben Stelle überzeugen konnte.

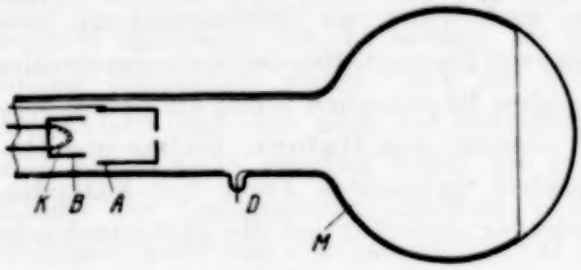


Fig. 1.

Es war auch leicht, eine Kurve aufzunehmen, indem man den mittels einer Konzentrationsspule wesentlich zusammengedrängten Fleck durch zwei aus zwei verschiedenen Phasen eines Dreiphasenstromes von 50 Per/sec

gespeiste Magnetspulen in eine elliptische Bewegung versetzte und die Rohrwand gleichzeitig bestäubte.

Es ist aber mit dieser Anordnung nicht gelungen, die Schwingungsfigur nachträglich, nach dem Einstellen der Kathodenstrahlen, hervorzurufen: ein Umstand, an welchem die Aufnahme von nicht stehenden Figuren scheitern könnte. Es zeigte sich bald, daß diese Schwierigkeit durch das Vorhandensein von positiven Ionen verursacht wurde, die trotz des hohen Vakuums durch Stoßionisation erzeugt und, in der Abwanderung zu der nicht zugänglichen Kathode verhindert, sich auf der inneren Glasfläche ablagern und deren negative Ladung nach Aufhören der Kathodenstrahlen momentan neutralisieren. Um dem vorzubeugen, muß also in der Nähe der Auffangfläche ein elektrisches Feld erzeugt werden, welches die positiven Ionen von dort entfernt, was in dieser Röhre dadurch erreicht wurde, daß der Magnesiumspiegel zur eigentlichen Anode benutzt und die Elektrode *A* mit der Glühkathode entweder direkt verbunden wurde, oder aber, bei den späteren Versuchen als Hilfsanode, dieser gegenüber eine positive Spannung von 150 bis 300 Volt erhielt. Mit dieser Anordnung wurde die beabsichtigte Wirkungsweise tatsächlich erreicht: man konnte, wie bei einem photographischen Verfahren, die Schwingungsfigur zuerst „exponieren" und nachträglich „entwickeln". Die mit diesem Verfahren erreichbare Schreibgeschwindigkeit läßt sich folgenderweise abschätzen. Eine auf eine Hartgummiplatte geschriebene Kurve kann durch Bestäuben der Rückseite noch sehr gut sichtbar gemacht werden, wenn sie weniger als eine elektrostatische Ladungseinheit auf 1 cm Länge enthält. Da ein Mikrocoulomb gleich 3000 elst. Einh. ist, so kann mit einer Kathodenstrahlstärke von einem Mikroampere bereits eine Schreibgeschwindigkeit von 3000 cm/sec, mit einer Strahlstärke von einem Milliampere — was durchaus in den Grenzen des Erreichbaren liegt — schon eine Geschwindigkeit von 3000000 m/sec, d. i. 30 km/sec, benutzt werden. Es besteht somit die gerechte Hoffnung, daß das neue Verfahren in dieser Hinsicht der photographischen Methode gleichwertig sein und auch sonst manche andere technische und wissenschaftliche Anwendungen finden wird*. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Ujpest bei Budapest, den 20. Januar 1928.

---

* Dieses Verfahren wurde von der Vereinigten Glühlampen und Elektrizitäts A. G. in den meisten Kulturstaaten zum Patent angemeldet.

Über das Reflexionsvermögen von komplexen Systemen.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1928.)

In vorliegender Mitteilung wird das Reflexionsvermögen von dispersen Systemen betrachtet, welche aus verschiedenartigen Elementen aufgebaut sind. Für den Fall pulverförmiger Stoffe werden einfache Gesetzmäßigkeiten gefunden, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Das Ziel der Arbeit besteht in der Feststellung der Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung einer Mischung und ihrem Reflexionsvermögen, was besonders für die quantitative Analyse pulverförmiger Stoffe nach ihrer Farbe von Bedeutung ist.

Der Zusammenhang zwischen der Farbe eines Stoffes (bzw. einer Mischung verschiedener Stoffe) und der chemischen Zusammensetzung dieses Stoffes ist seit langem bekannt. Doch erst in der letzten Zeit kam man dazu, das Reflexionsvermögen des Körpers bei der quantitativen Analyse in Betracht zu ziehen. In gewissen Fällen kann eine Analyse des Körpers nach dem Reflexionsvermögen eine große praktische Bedeutung haben. So z. B. bei der Bestimmung des Eisenoxyd- oder Kohlenstoffgehaltes in Böden und Mineralien, der Zusammensetzung von Mehl, von Farbstoffen u. dgl. Ähnliche Methoden könnten bei der Erforschung von Planetenoberflächen von Bedeutung sein. Außerdem ermöglicht die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Zusammensetzung eines Stoffes und seiner Farbe, Oberflächen mit bestimmtem Reflexionsvermögen für die Ziele der Photometrie, Farbmessung u. dgl. herzustellen.

Meinem Wissen nach wurde der erste Versuch, eine quantitative Analyse des Stoffes nach der Intensität des reflektierten Lichtes, von mir im Jahre 1924 ausgeführt*. Ich habe damals einen Zusammenhang zwischen der Intensität des von einem Gewebe reflektierten Lichtes und der Konzentration des Farbstoffes auf diesem Gewebe festgestellt.

In vorliegender Mitteilung wird dagegen ein allgemeiner Fall betrachtet. Die lichtzerstreuende Substanz wird als ein grobdisperser Körper gedacht, welcher aus verschiedenartigen Teilchen besteht. Wir gehen zuerst zu den theoretischen Betrachtungen über.

Fällt ein Lichtstrom Φ_0 auf die Oberfläche eines optisch heterogenen Körpers, dessen Reflexionsvermögen R ist, so dringt der Lichtstrom

$$\Phi_0 \cdot (1 - R)$$

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 14, 1925.

in den Körper ein. Nimmt man an, daß dieser Lichtstrom im Körper exponentiell geschwächt wird*, so erhalten wir in einer Tiefe L (von der Oberfläche gemessen) den Lichtstrom

$$\Phi_0 \cdot (1 - R)\, e^{-aL}.$$

Wir betrachten eine Elementarschicht, die der Oberfläche parallel ist, die Dicke dL hat und von diesem Lichtstrom beleuchtet wird. Die Elementarschicht wird einen Teil der einfallenden Energie zurückwerfen. Dieser Teil sei

$$\Phi_0 \cdot (1 - R)\, e^{-aL} \cdot S \cdot dL,$$

wo S eine entsprechende Konstante bedeutet. Der zurückgeworfene Lichtstrom wird, bevor er an die Oberfläche gelangt, wieder exponentiell geschwächt. Außerdem wird ein Teil R_1 von ihm beim Durchgang durch die Oberfläche in den Körper zurückreflektiert. Es tritt somit nach außen folgender Lichtstrom:

$$d\Theta_1 = \Phi_0 (1 - R) \cdot (1 - R_1)\, e^{-2aL} \cdot S \cdot dL.$$

Der gesamte, von allen Schichten reflektierte Lichtstrom ist dann gleich (für den Fall einer undurchsichtigen Schicht)

$$\Theta_1 = \int_0^\infty S \cdot \Phi_0 (1 - R) \cdot (1 - R_1)\, e^{-2aL} \cdot dL = \frac{S}{2a} \Phi_0 (1 - R) \cdot (1 - R_1). \quad (1)$$

Derjenige Lichtstrom, welcher von der Oberfläche nach innen reflektiert wurde, wird wieder vom Körper nach demselben Gesetz zurückgeworfen. Dementsprechend bekommt man für den Lichtstrom, welcher in einer solchen Weise zurückgeworfen wurde, folgende Formel:

$$\Theta_2 = \Phi_0 (1 - R) \cdot (1 - R_1) \cdot \left(\frac{S}{2a}\right)^2 \cdot R_1. \quad (2)$$

Führt man die Rechnung in analoger Weise weiter, so erhält man schließlich für den gesamten, aus dem Innern des Körpers reflektierten Lichtstrom

$$\Phi_1 = \sum_{n=0}^{n=\infty} \Theta_n = \Phi_0 (1 - R) \cdot (1 - R_1) \frac{S}{2a} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left(\frac{S \cdot R_1}{2a}\right)^n,$$

oder $\left(\text{da } \frac{S R_1}{2a} < 1\right)$

$$\Phi_1 = \Phi_0 (1 - R)(1 - R_1) \frac{1}{\frac{2a}{S} - R_1}. \quad (3)$$

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 14, 514, 1925; **36**, 548, 1926.

Um den gesamten reflektierten Lichtstrom Φ zu ermitteln, muß noch der von der Oberfläche reflektierte Lichtstrom $\Phi_0 R$ zu Φ_1 addiert werden:

$$\Phi = \Phi_0 R + \Phi_1. \tag{4}$$

Bezeichnet man das Reflexionsvermögen des Körpers als

$$K = \frac{\Phi}{\Phi_0},$$

so erhält man für K den Ausdruck

$$K = \frac{(1-R)(1-R_1)}{\frac{2a}{S} - R_1} + R. \tag{5}$$

Der Koeffizient a kann als eine Summe dargestellt werden:

$$a = MS + N,$$

wo M und N gewisse Konstanten bedeuten.

Der Wert von N entspricht dem Absorptionsvermögen des lichtzerstreuenden Körpers. Ist $N = 0$, so muß $K = 1$ sein. Daraus ergibt sich der einzig mögliche Wert von M. Es ist nämlich

$$M = \tfrac{1}{2}.$$

Man erhält deshalb

$$K = \frac{(1-R)(1-R_1)}{1 + \eta - R_1} + R, \tag{6}$$

wo

$$\eta = \frac{2N}{S}$$

eine für jeden Stoff charakteristische Konstante bedeutet. Haben wir ein System von n Komponenten, so kann η in diesem Falle folgendermaßen definiert werden:

$$\eta = \frac{\Sigma \eta C}{\Sigma C}, \tag{7}$$

wo C die relative Menge jeder Komponente bedeutet.

Für den Fall von lose gelagerten Pulvern kann angenommen werden, daß die Oberflächenreflexion mit der Zerstreuung des Lichts durch die oberen Schichten identisch ist. Somit kann man erwarten, daß in diesem Falle R und R_1 gleich Null sind. Dann erhält man aus der Formel (6)

$$K = \frac{1}{1 + \eta}. \tag{8}$$

Diese Beziehung ermöglicht, K als Funktion des Dispersitätsgrades eines Pulvers zu berechnen.

Sind die Teilchen größer als die Wellenlänge des Lichts, so kann man N konstant und S proportional der spezifischen Oberfläche annehmen. Wie bekannt, ist aber die spezifische Oberfläche umgekehrt proportional dem mittleren Teilchenradius r. Es muß also der Wert von η proportional r sein:

$$\eta = p \cdot r.$$

Dementsprechend erhält man

$$K = \frac{1}{1 + p\,r}. \tag{9}$$

Selbstverständlich ist diese Gleichung nur in gewissen Grenzen richtig. So z. B. kann man sie nicht bei sehr kleinen r verwenden; im Grenzfall, wenn $r = 0$ ist, würde gemäß dieser Gleichung K immer gleich Eins sein, was durchaus nicht der Wirklichkeit entspricht. Man kann vermuten, daß der kleinste hier noch zulässige Wert von r gleich einigen μ sein müsse. Andererseits ist diese Formel auch bei sehr großen Teilchen, die für das Licht undurchsichtig sind, nicht zu verwenden, da in einem solchen Falle K von r unabhängig ist. (Das Licht wird nur von der Oberflächenschicht zerstreut.) Je größer N ist, desto enger sind die Grenzen für die Anwendbarkeit der Formel (9).

Besteht ein Pulver aus zwei Komponenten mit den Reflexionsvermögen K_1 und K_2 und den entsprechenden Konstanten η_1 und η_2, so ist es leicht, das Reflexionsvermögen des Gemisches dieser Komponenten zu bestimmen. Ist der relative Volumengehalt der ersten Komponente C_1, so ist der entsprechende Gehalt der anderen Komponente $1 - C_1$. Wir erhalten also gemäß den Gleichungen (7) und (8):

$$K = \frac{1}{1 + C_1\,\eta_1 + (1 - C_1)\,\eta_2} = \frac{1}{C_1\,(\eta_1 - \eta_2) + \eta_2 + 1}.$$

Hier bedeutet K das Reflexionsvermögen des Gemisches. Bezeichnet man

$$\eta_1 - \eta_2 = \mu$$

und

$$\eta_2 + 1 = \xi,$$

so erhält man

$$K = \frac{1}{C_1\,\mu + \xi}. \tag{10}$$

Ist $C_1 = 0$, so haben wir

$$K_2 = \frac{1}{\xi}.$$

Ist $C_1 = 1$, so erhält man

$$K_1 = \frac{1}{\mu + \xi}.$$

Bestimmt man aus diesen Gleichungen μ und ξ und setzt man die erhaltenen Werte in die Formel (10) ein, so erhält man die Beziehung

$$K = \frac{K_1 K_2}{C_1 K_2 + (1 - C_1) K_1}. \tag{11}$$

Diese Formel bedeutet, daß die Reflexionsfähigkeit eines Gemisches nur durch die Reflexionsfähigkeiten der Komponenten bestimmt werden

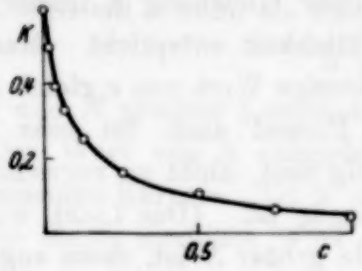


Fig. 1.
Kreide mit Ruß. Weißes Licht.

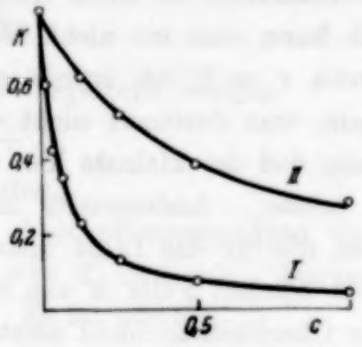


Fig. 2.
I Zinkoxyd mit Ruß. Weißes Licht.
II Zinkoxyd mit Ocker. Gelbes Licht.

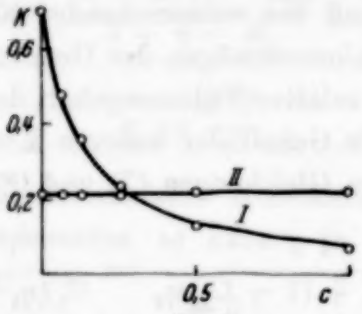


Fig. 3.
$PbCrO_4$ mit Ultramarin. I Rotes Licht. II Blaues Licht.

kann. Es ist selbstverständlich möglich, eine analoge Beziehung für den Fall von drei und mehr Komponenten in ähnlicher Weise zu erhalten. Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung für die Analyse von Pulvern nach ihrem Reflexionsvermögen. Doch bedürfen die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten einer experimentellen Prüfung, um festzustellen, inwieweit die Vernachlässigung der Oberflächenwirkung zulässig ist.

Zur Prüfung der Formel (11) wurde das Reflexionsvermögen K einiger Gemische von Pulvern bestimmt. K wurde mit Hilfe einer besonderen photometrischen Vorrichtung gemessen, welche gestattete, das

zu untersuchende Objekt mit einem Streifen von variierendem Reflexionsvermögen* direkt zu vergleichen. Bei der Untersuchung farbiger Körper wurden Lichtfilter mit engem Durchlaßgebiet verwendet. Die Messungen, welche in solcher Weise aufgeführt sind, können jedenfalls nur dann richtig sein, wenn das Objekt und der Vergleichsstreifen das Licht in gleicher Weise nach verschiedenen Richtungen reflektieren. Um dieser Forderung möglichst nahe zu kommen, wurde das Objekt und der Streifen durch diffuses Licht beleuchtet. Die Oberfläche der pulverförmigen Gemische wurde durch das Auflegen eines Glases geebnet. Die Schwächung des Lichts durch dies Glas wurde bei der Messung in Betracht gezogen.

In Fig. 1 bis 3 sind die erhaltenen Experimentalpunkte mit den theoretischen Kurven zusammengestellt. Durch C ist das relative Volumen des einen Stoffes in der Mischung angegeben. In Fig. 1 bezeichnet C das Volumen von Ruß, in Fig. 2 von Ruß und Ocker, in Fig. 3 von Ultramarin. In den Fällen, in denen Lichtfilter benutzt wurden, ist die vom Filter durchgelassene Farbe bei der entsprechenden Kurve angegeben.

Aus allen Figuren ist ersichtlich, daß die Übereinstimmung äußerst gut ist. Zieht man die Kompliziertheit der Erscheinung und die möglichen Fehlerquellen in Betracht, so kann man annehmen, daß hier die Theorie exakt das Experiment wiedergibt.

Somit können die hier betrachteten Gesetzmäßigkeiten als Grundlage für die quantitative Analyse pulverförmiger Stoffe, sowie zur Herstellung von Vergleichseinheiten mit bestimmtem Reflexionsvermögen dienen.

Phys. Inst. der Moskauer Technischen Hochschule, Januar 1928.

* Dieser Streifen ist durch Vergleich mit Oberflächen, für welche K bekannt war, geeicht worden.

Beitrag zur Griffithschen Bruchtheorie.

Von **G. Horowitz** und **B. Pines** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. Februar 1928.)

Es wird die Irrtümlichkeit der von Wolf berechneten Werte der Verzerrungsenergie gezeigt und eine neue Methode zur Verwertung der Energieänderung des Körpers bei Veränderung der Rißoberfläche aufgestellt. Dabei ist die Aufgabe als eine zweiparametrische betrachtet. Als erste Bedingung des Auftretens des Bruches dient die bekannte Griffithsche; als zweite die Überschreitung der theoretischen Festigkeit wenigstens in einem Punkte des Risses, solange der Bruch vor sich geht. — Durchgerechnet ist der Fall eines schmalen elliptischen Risses und der Fall eines gleichmäßigen allseitigen oder einseitigen (senkrecht zur Rißebene) Zuges. — Die Festigkeit ist in beiden Fällen die nämliche und durch die Formel

$$P_{\text{Bruch}} = \sqrt{\frac{2\,E\,\alpha}{\pi\,\lambda}}$$ **angegeben.**

1. Nach der Theorie von Griffith ist der Bruch eines Körpers bekanntlich durch die Möglichkeit des Wachsens eines an der Oberfläche oder im Innern des Körpers befindlichem Risses bedingt. Ob ein bereits vorhandener Riß wächst oder nicht, wird bestimmt durch das Vorzeichen der Energieänderung des Körpers bei einem Prozeß, bei welchem die nicht deformierte Oberfläche des Risses wächst. Letzteres bedeutet, daß bei Änderung der Oberfläche des gespannten Körpers zugleich auch die Oberfläche, welche er haben würde, wenn er von Spannungen befreit wird, wächst. Die bei einer solchen Problemstellung auftretende physikalische Unbestimmtheit, nämlich das Verbot eines von selbst verlaufenden Rückganges der Risse, wird leicht durch die Bemerkung beseitigt, daß eine nicht deformierte Oberfläche erst dann von selbst wachsen kann, wenn mindestens an einem Punkte des Körpers die theoretische Zugfestigkeit überschritten wird. Doch sind in der Rechenmethode selbst der Theorie von Griffith, die darauf hinausläuft, den Ausdruck für die durch den Riß bedingte Zusatzenergie explizite zu erhalten, andere rein formale Unbestimmtheiten verborgen. Erstens kann wegen der Umständlichkeit der Rechnung nur der von einem Parameter λ (Tiefe des Risses) abhängige Grenzwert für die Zusatzenergie berechnet werden. Dies ist offenbar ungenügend, denn wenn die Zusatzenergie für unendlich kleine Werte der anderen Parameter einen Grenzwert hat, den man berechnen kann, so bedeutet dies nicht, daß zugleich die Ableitungen nach diesen Parametern verschwinden, was bei Griffith stillschweigend vorausgesetzt ist. Weiter

ist es für das elastische Problem* nur gelungen, eine Grenzlösung für unendlich große Körper zu finden; daher ist der von Wolf** gegebene Ausdruck für die Zusatzenergie stark zu bezweifeln.

Bei einer strengen Rechnung muß man das elastische Problem für Körper von endlicher Ausdehnung lösen und, nachdem die Zusatzenergie gefunden ist, deren Grenzwert für unendlich große Körper suchen. Wenn man dagegen von vornherein einen unendlich großen Körper betrachtet, so vernachlässigt man dabei die unendlich kleinen Spannungen in der Unendlichkeit, und man kann nicht sicher sein, daß sie bei der Integration über den unendlichen Raum nicht einen endlichen Wert ergeben. Das weiter angeführte einfache Beispiel zeigt, daß die strenge Rechnung zu ganz anderen als den nach der früheren Methode erhaltenen Ergebnissen führt***.

2. Betrachten wir eine von zwei Kreisen mit den Halbmessern d und D begrenzte Platte, und nehmen wir an, daß auf den äußeren Kreis mit dem Halbmesser D ein gleichmäßiger Druck p ausgeübt wird und auf den inneren Kreis (Halbmesser d) gar keine äußeren Kräfte wirken. Weiter wollen wir voraussetzen, daß das Material der Platte isotrop und sein Poissonscher Koeffzient gleich Null ist. Die Spannungen in einem solchen Körper sind***

$$\left.\begin{aligned} p_r &= a - \frac{b}{r^2}, \\ p_\varphi &= a + \frac{b}{r^2}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wobei a und b durch die Werte von p_r an den begrenzenden Kreisen bestimmt werden:

$$\left.\begin{aligned} a &= p\frac{D^2}{D^2 - d^2}, \\ b &= p\frac{D^2 d^2}{D^2 - d^2}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Für $D = \infty$ wird $a = p$ und $b = p\,d^2$.

Die im Körper enthaltene elastische Energie ist:

$$W = \frac{1}{2E}\int_d^D [p_r^2 + p_\varphi^2]\, 2\pi r\, dr = \frac{\pi}{E} p^2 D^2 + 2p^2 \frac{\pi}{E} d^2 + \mathrm{Ord}\left(\frac{1}{D^2}\right). \tag{3}$$

---

* K. Wolf, ZS. f. techn. Phys. **2**, 209, 1921, Nr. 8 und **3**, 160, 1922, Nr. 5.

** Derselbe, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 107, 1923.

*** O. Tedone, A. Timpe, Enz. d. Math. Wissensch. **4**, 158.

Die mit negativem Vorzeichen genommene Größe $2p^2\frac{\pi}{E}d^2$ bedeutet die (durch die innere Aushöhlung bedingte) Zusatzenergie für einen unendlich großen Körper. Das negative Vorzeichen bekommt man bekanntlich dadurch, daß die gesamte Energie des Körpers aus der in ihm enthaltenen elastischen Energie und der potentiellen Energie der Punkte seiner Oberfläche im Felde der auf ihn wirkenden äußeren Kräfte zusammengesetzt wird. Letztere Energie* ist doppelt so groß wie die erste und hat das entgegengesetzte Vorzeichen.

Setzen wir hingegen von vornherein $a = p$, $b = pd^2$ (dies entspricht $D = \infty$) und integrieren von d bis D, so erhalten wir für die Energie:

$$W = \frac{\pi}{E}p^2D^2 + \mathrm{Ord}\left(\frac{1}{D^2}\right). \tag{4}$$

Für einen unendlich großen Körper geht uns auf diese Weise die Zusatzenergie verloren. Die Fehlerhaftigkeit der zweiten Methode der Berechnung liegt auf der Hand; sie besteht in der nicht zulässigen Vertauschung der Reihenfolge der Grenzübergänge.

Um alle diese Schwierigkeiten zu umgehen, werden wir direkt die Änderung der Zusatzenergie oder (was in diesem Falle auf dasselbe hinauskommt) der gesamten Energie des Körpers bei gegebener Änderung der Begrenzung der Risse berechnen.

3. Das Problem der Variierung der Energie wird in allgemeiner Form folgendermaßen angesetzt: gegeben ist ein (der Einfachheit halber ebener) in nicht deformiertem Zustand von den Kurven A und B begrenzter Körper. An der ersten (inneren) Begrenzung greifen gar keine äußeren Kräfte an; auf die zweite wirken die nach einem bestimmten Gesetz verteilten Kräfte p. Der Wirkung derselben Kräfte wird ein anderer Körper mit den Begrenzungen A' und B unterworfen, wobei A' unendlich nahe zu A ist Gesucht wird die Differenz der Energien dieser beiden Körper. Wie erwähnt, ist diese Differenz gleich der mit entgegengesetzten Vorzeichen versehenen Differenz der elastischen Energien.

Nehmen wir an, der Körper (A, B) umfasse den Körper (A', B). Fügen wir den Spannungen in (A, B) ein Gleichgewichtssystem („elastischen Zwangszustand") von unendlich kleinen Spannungen hinzu, so daß letztere die an den Elementen der Kurve A' ursprünglich angreifenden Spannungen aufheben und die auf die Kurve B wirkenden Spannungen unverändert

* Siehe den Satz von Clapeyron, z. B. bei Lamé, Leçons sur la Theorie Math. de l'élasticité, S. 80—83.

lassen. Die Differenz der durch diese zusätzlichen Spannungen bedingten elastischen Energie des Körpers (A, B) und der im Gebiete (A, A') konzentrierten elastischen Energie ist offenbar gleich der Differenz der Energien der elastischen Körper (A', B) und (A, B).

Aus dem Satz von Clapeyron (elastische Energie des Körpers gleich der halben Arbeit äußerer Kräfte bei den von ihnen hervorgerufenen Verschiebungen der Punkte der Oberfläche) finden wir, daß die durch die neu auferlegten Spannungen bedingte Zusatzenergie des Körpers (A, B) gleich der halben Arbeit der an der Kurve A angreifenden zusätzlichen Kräfte bei den alten Verschiebungen plus halbe Arbeit der Kräfte p an den Änderungen der Verschiebungen der Kurve B ist.

Diese Arbeiten sind auf Grund des Reprozitätssatzes (Die Arbeit der äußeren Kräfte des elastischen Zwangszustands 1 bei den entsprechenden Verschiebungen des Zwangszustands 2 ist gleich der Arbeit der äußeren Kräfte des elastischen Zwangszustands 2 bei den entsprechenden Verschiebungen des Zwangszustands 1) einander gleich. Die zweite von ihnen ist aber einfach die Differenz der elastischen Energien der Körper (A', B) und (A, B). Daraus folgt, daß diese Differenz der im Gebiet (A, A') enthaltenen elastischen Energie gleich ist.

4. Bevor wir diese einfache Rechenmethode annehmen, wollen wir noch einiges zur physikalischen Seite der Erscheinung bemerken.

Die angegebene Rechenmethode ist darauf begründet, daß die zum Bruche des Risses erforderliche Energie auf Kosten der Arbeit der äußeren Kräfte unmittelbar während des Bruches geliefert wird Natürlicher wäre es aber, vorauszusetzen, daß die äußeren Kräfte wegen der großen Geschwindigkeit, mit der sich der Bruch vollzieht, nicht Zeit haben, die erforderliche Arbeit zu leisten, und letztere auf Kosten der schon im Körper aufgespeicherten elastischen Energie geleistet wird.

Zur Berechnung der Energiedifferenz müßte man die Bedingung der Unveränderlichkeit nicht der an der Begrenzung B wirkenden Spannungen, sondern der an ihr stattfindenden Verschiebungen aufstellen. Die Änderung der gesamten Energie ist in diesem Falle gleich der positiv genommenen Differenz der elastischen Energie. Letztere berechnen wir wie vorhin. Die Änderung der elastischen Energie des Körpers (A, B) bei Auferlegung der zusätzlichen Kräfte ist, da die Arbeit der alten Kräfte bei den Änderungen der Verschiebungen verschwindet, gleich Null. Folglich ist die Änderung der gesamten Energie gleich der negativ ge-

nommenen elastischen Energie des Gebiets (A, A') wie auch beim ersten Mechanismus des Bruches.

5. Wir wollen hier nach dieser Methode die Energieänderung und Bruchspannung nur für den Fall eines engen elliptischen Risses A und einer an der unendlich entfernten Kreisperipherie angreifenden allseitigen oder einseitigen Zugspannung berechnen. Letztere soll senkrecht zur Längsachse des Risses gerichtet sein.

Offenbar dürfen wir jetzt die dem Grenzfall unendlich großer Körper entsprechenden Lösungen des elastischen Problems verwenden.

Die Halbachsen des als Ellipse gedachten Risses seien λ und ν, zur Integration des Problems führen wir elliptische Koordinaten ein:

$$x = \lambda \cos u \operatorname{Cof} v, \quad y = -\lambda \sin u \operatorname{Sin} v. \tag{5}$$

In den neuen Koordinaten wird der Riß dargestellt durch die Gleichung

$$v = \text{const} = a,$$

wobei

$$\operatorname{Sin} a = \frac{\nu}{\lambda} < 1.$$

Weiter ist

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 = (du^2 + dv^2)\, h^2,$$

wobei

$$h = \lambda \sqrt{\tfrac{1}{2}[\operatorname{Cof} 2a - \operatorname{Cos} 2u]}.$$

In der unmittelbaren Nachbarschaft der Kurve A hat einen endlichen, von Null verschiedenen Wert nur die Spannung σ_u (Normaldruck auf ein Element der Koordinatenlinie $u = \text{const}$). Die anderen σ_v und τ_{uv} (Normaldruck auf ein Element der Koordinatenlinie $v = \text{const}$ und der Tangentialdruck) sind aber unendlich klein, da sie an der Kurve A verschwinden müssen, worin eben die Bedingung der Belastungsfreiheit besteht.

Die zwischen A und A' enthaltene elastische Energie ist gleich:

$$\delta W = \int_0^{2\pi} \frac{(\sigma_u)^2\, \delta\lambda\, D_u\, h\, du}{2E}, \tag{6}$$

hier bedeutet $\delta\lambda\, D_u$ die normal zur Ellipse, und $\delta\lambda$ die in Richtung der großen Rißachse gemessene Entfernung zwischen A und A'.

Formel (2) zeigt vor allem, daß δW bei keinen äußeren Kräften und Begrenzungen des Risses vom Poissonschen Koeffizienten abhängen kann.

Weiter ist ersichtlich, daß δW unter festgesetzten Bedingungen des Problems durch die zunächst freie Abhängigkeit D_u von u bestimmt wird.

Führen wir in (6) nach Wolf eine im Unendlichen angreifende gleichmäßige radiale Zugspannung

$$\sigma_u = \frac{2p\,\mathfrak{Sin}\,2a}{\mathfrak{Cof}\,2a - \cos 2u} \tag{7a}$$

ein und setzen

$$D_u = \frac{\mathfrak{Sin}\,a\,[1 + k\sin^2 u]}{\sqrt{\tfrac{1}{2}\,[\mathfrak{Cof}\,2a - \cos 2u]}}, \tag{7b}$$

wo k eine endliche Zahl ist $\dfrac{1}{\mathfrak{Sin}\,a} \geqslant k \geqslant \mathfrak{Sin}\,a$, so erhalten wir

$$\delta W = \frac{\lambda}{2E}\int_0^{2\pi} \frac{4p^2\,\mathfrak{Sin}^2\,2a\,\mathfrak{Sin}\,a\,.\,(1 + k\sin^2 u)\,\delta\lambda\,du}{[\mathfrak{Cof}\,2a - \cos 2u]^2}$$

$$= \frac{2\pi\lambda p^2 \delta\lambda}{E} + \delta\lambda\ \mathrm{Ord}\,[\mathfrak{Sin}^2 a] + k\,\delta\lambda\ \mathrm{Ord}\,[\mathfrak{Sin}^2 a]. \tag{7}$$

Bei der von uns eingeführten Abhängigkeit D_u von u ist das Verhältnis $\delta\nu/\delta\lambda$ von der Größenordnung ν/λ.

Wir könnten für D_u eine beliebige Funktion von der Form

$$D_u = \frac{[\mathfrak{Sin}\,a]^n\,(1 + k\sin^2 u)}{\sqrt{\tfrac{1}{2}\,[\mathfrak{Cof}\,2a - \cos 2u]^n}} \tag{8a}$$

(n eine ganze Zahl) ansetzen, wobei $\delta\nu/\delta\lambda$ von der Größenordnung $(\nu/\lambda)^n$ wird, und würden dann erhalten:

$$\delta W = \frac{2\pi}{E}\lambda p^2 \delta\lambda\, c + \delta\lambda\ \mathrm{Ord}\,[\mathfrak{Sin}^2 a] + k\,\delta\lambda\ \mathrm{Ord}\,[\mathfrak{Sin}^2 a], \tag{8}$$

wobei c stets kleiner als 1 ist, mit wachsendem n kleiner wird und für $n = \infty$ verschwindet.

Für $n = 3$ ist $c = {}^3/_4$, für $n = 5$ ist $c = {}^5/_8$.

Für den Fall einer einseitigen Zugspannung p im Unendlichen (senkrecht zur Rißoberfläche) ist nach Wolf

$$\underset{v=a}{\sigma_u} = \frac{2p\,\mathfrak{Sin}\,2a}{\mathfrak{Cof}\,2a - \cos 2u} - p. \tag{9}$$

Setzen wir dies in unsere Formeln ein, so erhalten wir für δW den alten Wert + Größen von der Ordnung $\mathfrak{Sin}\,a$. Die Bruchfestigkeit ist daher für die beiden betrachteten Belastungen dieselbe.

Die Größe δW ist, wie wir sehen, von der Art der Änderung des Risses, und zwar, was wesentlich ist, nur von Größenordnung des Verhältnisses der Änderungen der großen und kleinen Halbachse abhängig. Von den hier angegebenen Funktionen D_u von u ist offenbar eine solche zu wählen, bei welcher sich der Riß beim Wachsen im wesentlichen verlängert und welche zugleich das größte δW, d. h. die kleinste Festigkeit

ergibt. Auf Grund physikalischer Überlegungen werden wir zeigen, daß $n = 1$ zu setzen ist.

6. Würden wir versuchen, das Auftreten des Bruches rein energetisch zu begründen, so würden wir auf zwei Fragen stoßen: 1. warum die Risse vor der Erreichung der Bruchspannung nicht von selbst verheilen, 2. warum der Riß nicht zum Bruch führt, wenn der Körper komprimiert wird, da ja das Vorzeichen von δW von dem von p unabhängig ist.

Der Prozeß besteht jedoch in Wirklichkeit nicht aus virtuellen Deformationen, sondern es treten frische Reißflächen auf, die nur dann entstehen können, wenn während des ganzen Prozesses mindestens an einem Punkte des Körpers die theoretische Festigkeit überschritten ist. Letztere existiert aber nur für Zugspannungen, und dies genügt, um die beiden Fragen zu beantworten.

Die größte Zugspannung (Bruchspannung) tritt bei den betrachteten einfachen Belastungen an den Enden des Risses ($v = a$, $u = 0$ oder π) auf. Bei der Berechnung dieser Spannung müssen auch die Spannungen berücksichtigt werden, welche durch den auf den Riß ausgeübten Oberflächendruck hervorgerufen werden:

Für den Punkt $v = a$, $u = 0$ ist*

$$\sigma_u = \frac{2p\,\mathfrak{Sin}\,2a}{\mathfrak{Cof}\,2a - 1} - \frac{\alpha\,\mathfrak{Sin}\,2a}{[\mathfrak{Cof}\,2a - 1]\sqrt{\frac{1}{2}\,[\mathfrak{Cof}\,2a - 1]}}, \tag{10}$$

wo α die Oberflächenspannung ist.

Wenn man diese Spannung der theoretischen Zugfestigkeit p_{kr} gleichsetzt und $\mathfrak{Sin}\,a$ durch v/λ ersetzt, so erhalten wir

$$\frac{2p\lambda}{v} - \frac{\alpha\lambda}{v^2} = p_{kr}, \tag{11}$$

oder

$$p = p_{kr}\frac{v}{2\lambda} + \frac{\alpha}{2v}. \tag{12}$$

Bei gegebenem λ gibt es ein v_c, bei welchem p ein Minimum hat:

$$v_c = \sqrt{\frac{\lambda\alpha}{p_{kr}}}, \tag{13a}$$

$$p_{\min} = 2\sqrt{\frac{p_{kr}\alpha}{4\lambda}}. \tag{13b}$$

* Die Berechnung der durch den Oberflächendruck bedingten inneren Spannungen [das zweite Glied in Formel (10)] siehe bei G. Horowitz in einer Mitteilung über den Einfluß der endlichen Breite der Risse auf die elektrische Durchschlagsfestigkeit der Dielektrika (erscheint in ZS. f. techn. Phys).

Dieser Wert für die Festigkeit ist aber illusorisch, denn er ist viel kleiner als der energetisch gewonnene für Änderungen der Risse, bei welchen $\delta\nu/\delta\lambda$ von der Größenordnung ν/λ ist. Alle Risse, an deren Enden die theoretische Festigkeit überschritten ist, werden anfangs weiter reißen, doch werden sie mit Änderung des Verhältnisses ν/λ in die Breite wachsen (bei Prozessen, bei welchen ν allein wächst, ist die aus Energiebetrachtungen gewonnene Festigkeit, wie man sich leicht durch eine der hier angeführten entsprechende Rechnung überzeugen kann, verschwindend klein).

Durch die Änderung dieses Verhältnisses verliert ν seinen optimalen Wert, und das Wachsen des Risses muß aufhören

$$\left(p \text{ wird } < p_{kr}\frac{\nu}{2\lambda} + \frac{\alpha}{2\nu}\right).$$

Die tatsächliche minimale Festigkeit solcher Risse muß aus einer solchem Prozeß entsprechenden Gleichung entnommen werden, bei welcher die Spannung an den Enden des Risses stets gleich p_{kr} ist.

Durch Differentiation der Gleichung (11) erhalten wir für das Verhältnis $d\nu/d\lambda$ hieraus

$$\left(\frac{2p}{\nu} - \frac{\alpha}{\nu^2}\right)d\lambda + \frac{2\lambda}{\nu^2}\left(\frac{\alpha}{\nu} - 2p\right)d\nu = 0,$$

$$\frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{\nu}{\lambda}\left(\frac{p - \frac{\alpha}{2\nu}}{p - \frac{\alpha}{\nu}}\right), \tag{14}$$

folglich

$$\frac{\delta\nu}{\delta\lambda} = \mathrm{Ord}\left(\frac{\nu}{\lambda}\right). \tag{15}$$

7. Wir kommen daher zur Aufstellung der energetischen Gleichung

$$4\alpha\delta\lambda - \frac{2\pi\lambda}{E}p^2\delta\lambda = 0, \tag{16}$$

welche für die Fälle einer allseitigen und einer einseitigen Zugspannung einen ganz bestimmten Wert für die Griffithsche „technische" Festigkeit liefert:

$$p_{\text{Bruch}}\sqrt{\lambda} = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi}}. \tag{17}$$

Diese Formel führt zu Festigkeitszahlen, welche bei den üblichen Materialien etwa doppelt so klein sind, als die mit Hilfe der Wolfschen Formeln berechneten.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Autorenregister.

Abbink, J. H. und Dorgelo, H. B. Das Krypton- und Xenonspektrum im äußersten Ultraviolett. S. 221.

Ambarzumian, V. und Kosirev, N. Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts. S. 602.

Auer, Hermann s. Wachsmuth.

Back, E. und Goudsmit, S. Kernmoment und Zeemaneffekt von Wismut. S. 174.

Bartels, H. Über eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen. I. Prinzip und Begründung der Methode. S. 61.

— und Gliwitzky, W. Eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen. II. Messungen an Argon. S. 68.

Beck, Guido. Über die Systematik der Isotopen. S. 407.

Becker, Karl. Innere Spannungen im Röntgenbild. S. 454.

Beutler, H. und Polanyi, M. Über hochverdünnte Flammen. I. S. 379.

Brüche, E. Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen. S. 114.

Catalán, M. A. Die Struktur des Kobaltspektrums. II. S. 89.

Dorgelo, H. B. s. Abbink.

Ebert, H. Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen. S. 712.

Eckart, Carl. Über die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, insbesondere über den Volta-Effekt. S. 38.

Erk, S. Unsere Kenntnis der Zähigkeit von Quecksilber. S. 886.

Fock, V. Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfeld. S. 446.

Forró, Magdalene. Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken. S. 430.

Franck, J. Beitrag zum Problem der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen. S. 509.

Frenkel, J. Zur Wellenmechanik des rotierenden Elektrons. S. 786.

— Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit. S. 819.

Geel, W. C. van. Der Zeeman-Effekt einer Interkombinationslinie. S. 615.

Gleich, Gerold v. Zur Definition des Zeitbegriffes. S. 280.

Gliwitzky, W. s. Bartels.

Goldhammer, A. D. Über die Elektrizitätsleitung im Quarz. S. 671.

Goldstein, E. Über Ammoniak-Synthese und über Argon als Katalysator. S. 274.

Goudsmit, S. s. Back.

Greinacher, H. Die Leuchtanregung der Gase durch α-Strahlen. S. 344.

Heitler, W. Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung. S. 835.

Hettner, G. Über ein hochempfindliches Meßinstrument für Wärmestrahlung. S. 499.

Hirschel, Wilhelm. Der Fulgurator als Zerstäuber von Salzlösungen für Flammenspektren und über die Photographie seines Funkenspektrums. S. 147.

Honda, Kotarô. Über den Ursprung des auf der Atomstruktur beruhenden Magnetismus. S. 691.

Horowitz, G. und Pines, B. Beitrag zur Griffithschen Bruchtheorie. S. 904.

Houston, William V. Die Elektronenemission kalter Metalle. S. 33.

Jordan, P. und Pauli jr., W. Zur Quantenelektrodynamik ladungsfreier Felder. S. 151.

— und Wigner, E. Über das Paulische Äquivalenzverbot. S. 631.

Jüttner, Ferencz. Die relativistische Quantentheorie des idealen Gases. S. 542.

Juška, A. s. Kienle.

Kasansky, W. S. u. Rschevkin, S. N. Untersuchung der Klangfarbe der menschlichen Stimme und der musikalischen Streichinstrumente. S. 233.

Kienle, H. und Juška, A. Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe. S. 426.

Klemperer, Otto. Über den Brechungsquotienten der De Brogliewellen des Elektrons. S. 417.

Klumb, Hans. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. S. 652.

Kneschke, A. Über den Einfluß magnetischer Wechselfelder auf die Bewegung elektrischer Schwebeteilchen. S. 608.

Koenigsberger, J. Zu der Polemik von Herrn St. Rybár. S. 304.

Kolhörster, Werner. Registrierapparate für Fadenelektrometer. S. 449.

Kondoguri, W. Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten. S. 589.

Kosirev, N. s. Ambarzumian.

Kronig, R. de L. Zur Theorie des Kerr- und Faradayeffekts in Gasen. S. 702.

Kussmann, A. und Scharnow, B. Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. S. 770.

Laporte, Otto. Zur Interpretation des Paramagnetismus der Eisengruppe. S. 761.

Leiss, Carl. Neues Spektrometer bzw. Monochromator mit Linsen oder Spiegeln, zum Gebrauch mit einem Prisma und mit zwei Prismen aus Glas, Quarz, Steinsalz usw. S. 137.

— Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator mit zwei Prismen und konstanter Ablenkung. S. 143.

Leontowitsch, M. Bemerkung über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Quecksilberoberfläche. S. 299.

— s. Mandelstam.

Lochte-Holtgreven, W. Über das Intensitätsverhältnis der D-Linien. S. 362.

Malinowski, A. E. Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen. S. 859.

Mandelstam, L. u. Leontowitsch, M. Zur Theorie der Schrödingerschen Gleichung. S. 131.

Mark, H. und Weissenberg, K. Pyro- und Piezoelektrizität beim Pentaerythrit. S. 301.

Milne, E. A. Bemerkungen über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld. S. 745.

Mönch, Günther. Messungen von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Vakuum. S. 522.

Müller, Carl. Über die Realisierung einer rationellen Lichteinheit mit Hilfe absoluter Messung der Gesamtstrahlung. S. 751.

Münster, Cl. s. Szivessy.

Neumann, J. v. und Wigner, E. Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. S. 203.

Oldenberg, O. Über Fluoreszenz von Quecksilber-Edelgas-Banden. S. 184.

Ornstein, L. S., Zernike, F. und Snoek jr., J. L. Die Dublettkomponenten von H_α in Absorption. S. 627.

Pauli jr., W. s. Jordan.

Pines, B. s. Horowitz.

Pokrowski, G. I. Über das Reflexionsvermögen von komplexen Systemen. S. 898.

Polanyi, M. und Schay, G. Eine Chemilumineszenz zwischen Alkalimetalldämpfen und Zinnhalogeniden. S. 814.

— s. Beutler.

Pringsheim, Peter und Terenin, A. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. S. 330.

Prins, J. A. Über die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen. S. 479.

Riehl, N. Berichtigung. S. 456.

Rosenfeld, L. und Witmer, E. E. Über die Hohlraumstrahlung und die Lichtquantenhypothese. S. 517.

Rschevkin, S. N. s. Kasansky.

Rump, W. s. Warburg.

Rupp, E. Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität. S. 72.

Rybár, St. Erwiderung auf die Bemerkung von J. Koenigsberger über Aufhängedrähte. S. 302.
— Zu der Antwort von Herrn J. Koenigsberger S. 304.
Scharnow, B. s. Kussmann.
Schay, G. s. Polanyi.
Schmaeling, Valerian. Berechnung der Energie und Parameter eines Ionengitters vom Korundtyp. S. 723.
Selényi, P. Über die Verwendung der negativen Ladung der Kathodenstrahlen als Schreibmittel im Kathodenoszillographen. S. 895.
Snoek jr., J. L. s. Ornstein.
Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. I. Teil. Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge. S. 1.
— — II. Teil. Thermo-elektrische, galvano-magnetische und thermo-magnetische Vorgänge. S. 43.
Stuart, H. A. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für Kohlensäure und Luft. S. 457.
Szivessy, G. und Münster, Cl. Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte. S. 357.
Terenin, A. s. Pringsheim.
Trapesnikow, A. Zur Frage nach der Dehydratation des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen. S. 732.
Trumpy, B. Die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf. S. 804.
Wachsmuth, Richard und Auer, Hermann. Mechanische Schwingungen piezoelektrisch angeregter Quarze. S. 323.
Warburg, E. und Rump, W. Über die Photolyse von Jodwasserstofflösungen in Hexan und in Wasser. S. 305.
Weissenberg, K. s. Mark.
Wennerlöf, Ina. Präzisionsmessungen in der *L*-Reihe des neuen Elements 75 Rhenium. S. 422.
Wigner, E. s. v. Neumann.
— s. Jordan.
Wijk, W. R. van. Intensitäten im Funkenspektrum des Sauerstoffs. S. 622.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Das Modell der dreiatomigen Molekel von H_2O und CO_2. S. 567.
Witmer, E. E. s. Rosenfeld.
Zernike, F. s. Ornstein.